

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-076930

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 10-247439

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 01.09.1998

(72)Inventor : KAWASAKI HIROAKI  
KONDO YASUHIKO  
MATSUYAMA TAKEHIKO  
INUZUKA SEIICHI

(54) CONDUCTIVE PASTE FOR INTERNAL ELECTRODE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductive paste for internal electrodes of a laminated ceramic capacitor which realizes good transcription from an intaglio plate to a transcription body, when printing a thin film internal electrode pattern, and to provide a manufacturing method for the laminated ceramic capacitor using the conductive paste.

SOLUTION: In this conductive paste for internal electrodes of a laminated ceramic capacitor, when a shear rate is changed isokinetically from 0 sec<sup>-1</sup> to 12 sec<sup>-1</sup>, viscosity represented by a ratio S/D of a shear stress S to a shear rate D is in the range of 800-2,300 poise, for the shear rate in the range of 8-12 sec<sup>-1</sup>. At the same time, a thixotropy index represented by a ratio v1/v2 of the viscosity v1 in the time of the shear rate of 1 sec<sup>-1</sup> to the viscosity v2 in the time of the shear rate of 10 sec<sup>-1</sup> is in the range of 3-13. Furthermore, the manufacturing method of the laminated ceramic capacitor includes a process of printing patterns for the internal electrodes with intaglio offset printing using the conductive paste.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] the shear rate at the time of changing a shear rate in uniform velocity from 0sec-1 to 12sec-1 -- the ratio of shearing stress S and shear rate D in the range of 8-12sec-1 -- the viscosity expressed with S/D within the limits of 800 - 2300poise And viscosity v1 at the time of shear rate 1sec-1 Viscosity v2 at the time of shear rate 10sec-1 A ratio v1 / v2 Conductive paste for internal electrodes of a stacked type ceramic condenser characterized by the thixotropy expressed being within the limits of 3-13.

[Claim 2] The conductive paste for internal electrodes containing the mixed resin which blended butyral system resin B or acrylic resin A, and cellulose type resin C as binder resin so that it might become the range of 1 (A or B/C=) / 1 - 6/1 by the weight ratio of a stacked type ceramic condenser according to claim 1.

[Claim 3] (1) The process which uses a conductive paste according to claim 1 or 2, and prints the pattern for internal electrodes with intaglio offset printing on a ceramic green sheet, and (2) Above (1) The process in which the ceramic green sheet which repeats a process and has the pattern for internal electrodes of two or more sheets forms the layered product by which the laminating was carried out, and (3) Above (2) The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser characterized by including the process which calcinates a layered product.

[Claim 4] The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser according to claim 3 formed because said layered product carries out the laminating of the ceramic green sheet of two or more sheets which printed the pattern for internal electrodes beforehand.

[Claim 5] The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser according to claim 3 formed because said layered product carries out the laminating of a ceramic green sheet and the pattern for internal electrodes by turns.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive paste for internal electrodes of a stacked type ceramic condenser, and the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser of having used it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, after laminating ceramic components including a stacked type ceramic condenser form the pattern for internal electrodes on a ceramic green sheet with screen printing using the conductive paste containing a metal powder and binder resin, they are produced by the so-called sheet laminated layers method which carries out two or more sheet laminating of the ceramic green sheet concerned, and calcinates it (JP,6-203628,A etc.).

[0003] moreover, generally the above-mentioned ceramic green sheet is required as a substrate ingredient -- electric -- A thermal property etc. is embraced. An alumina (aluminum  $2O_3$ ), a mullite (3aluminum $2 O_3$  and  $2SiO_2$ ), To various ceramic raw material powder, such as aluminum nitride (AlN) and barium titanate ( $BaTiO_3$ ) It is dried and produced, after adding the binder which consists of an organic nature additive and a solvent, preparing a ceramic slurry and carrying out continuation spreading of the ceramic slurry concerned on a band-like carrier film with a doctor blade method etc.

[0004] In order for the demand of small [ to laminating ceramic components ] and large-capacity-izing to become severe, for example, to realize small [ this ] and large capacity-ization in a stacked type ceramic condenser in recent years, a dielectric material with a high dielectric constant is used, or making thickness of a ceramic green sheet thin and multilayering etc. is performed. However, the demand of small [ to the above-mentioned stacked type ceramic condenser ] and large-capacity-izing cannot become still severer, and it can respond to the demand enough only neither by the activity of a dielectric material with a high dielectric constant, nor the lamination of a ceramic green sheet, but thin-film-izing thickness of a printing paint film is examined also in the pattern for internal electrodes formed on the ceramic green sheet which carried out lamination.

[0005] However, in printing the pattern for internal electrodes of a thin film using the above-mentioned screen printing, a lot of vehicles (a solvent and binder resin are said) must be added to a conductive paste, and hardening contraction at the time of baking must be enlarged, consequently a problem like the following \*\* - \*\* arises, and a limitation is in thin film-ization of a printing paint film.

\*\* Since the content of the metal powder under conductive paste decreases, there is a possibility that the property as an internal electrode may be spoiled or the electrostatic capacity of a stacked type ceramic condenser may vary.

[0006] \*\* A ceramic green sheet melts with the solvent contained during a conductive paste (sheet attack by the so-called solvent), and there is a possibility that the property of a stacked type ceramic condenser may be spoiled.

Moreover, a mesh expands and contracts, and since the screen version is extended with screen printing at the time of printing in addition to the trouble of the above-mentioned \*\* - \*\*, there is a possibility that about \*\*20-micrometer variation may arise in a printing dimension or the printing position.

[0007] Then, it replaces with screen printing and formation of the pattern for internal electrodes by print processes, such as offset printing (refer to JP,9-237737,A) and gravure (refer to JP,8-250370,A), is considered recently. Especially, intaglio offset printing is expected as the effective printing approach from the ability of the



printing paint film of a thin film to be formed, without excelling in a printing configuration and spoiling the property as an internal electrode (namely, \*\* which does not decrease the content of the metal powder under conductive paste to be used).

[0008] A conductive paste is filled up with this intaglio offset printing into the crevice of an intaglio, and the process which imprints it on a ceramic green sheet subsequently to an imprint body surface once transferring this conductive paste is adopted with it. if an imprint body surface is especially formed with silicone rubber, in order that the conductive paste of the imprint body surface concerned may imprint thoroughly to a ceramic green sheet, the edge of a printing pattern is sharp -- etc. -- the pattern for internal electrodes with a good printing configuration can be formed.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the intaglio used for the intaglio offset-printing approach Usually, since it is a glass metallurgy group and the surface free energy of the intaglio concerned becomes large rather than that of 40 - 60 dyn/cm extent and an imprint object When the conductive paste of disclosure was used for the above-mentioned official report, when transferring a conductive paste from an intaglio to an imprint object, the conductive paste was divided, and there was a possibility that the phenomenon (henceforth fragmentation of a paste) in which a part of the conductive paste remains in the crevice of an intaglio might arise.

[0010] Consequently, as fragmentation of this paste causes turbulence (irregularity) in the configurations on the front face of a paint film of the pattern for internal electrodes (smooth nature, homogeneity, etc.) and laminating ceramic components, such as a stacked type ceramic condenser, are shown in drawing 6 a Short [ poor / 61 ], and delamination 62 and the pattern for internal electrodes broke off, the defect of structures, such as 63, occurred and there was a possibility that the problem that dependability -- electrostatic capacity varies or a life becomes short by accelerated life test -- and repeatability fall might arise. [0011] The object of this invention is offering the conductive paste for internal electrodes of a stacked type ceramic condenser which can realize good transition to an imprint object from an intaglio especially, when solving the above-mentioned trouble and printing the pattern for internal electrodes of a thin film. Moreover, other objects of this invention are offering the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser of having used the above-mentioned conductive paste.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons pay their attention to the flowability (specifically viscoelasticity) of the conductive paste used in case the pattern for internal electrodes is printed as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. The flowability of this conductive paste thinks that it will influence metastatic [ of the conductive paste from an intaglio to a blanket ]. If the viscosity and thixotropy of a conductive paste are set as a surprising thing in the predetermined range when the continuing research is repeated Good transition of the conductive paste from an intaglio to a blanket is realizable (). Fragmentation of a paste can be prevented. Namely, the pattern for internal electrodes of a thin film with a smooth paint film front face, As a result, dispersion in electrostatic capacity came to complete a header and this invention for the data that it is few and the ceramic condenser of small and the thin shape which have high dependability and repeatability, and the large-capacity-sized high laminating can be manufactured.

[0013] Namely, the conductive paste for internal electrodes of the stacked type ceramic condenser of this invention the shear rate at the time of changing a shear rate in uniform velocity from 0sec-1 to 12sec-1 -- the ratio of shearing stress  $S$  and shear rate  $D$  in the range of 8-12sec-1 -- the viscosity expressed with  $S/D$  within the limits of 800 - 2300poise And viscosity  $v_1$  at the time of shear rate 1sec-1 Viscosity  $v_2$  at the time of shear rate 10sec-1 A ratio  $v_1 / v_2$  It is characterized by the thixotropy expressed being within the limits of 3-13.

[0014] Since shearing force works to the conductive paste concerned, a shear rate becomes large and viscosity falls in case a conductive paste is filled up with a doctor blade etc. into an intaglio crevice, the conductive paste for internal electrodes of the stacked type ceramic condenser of this invention (only henceforth a conductive paste) can make restoration to the crevice of an intaglio easy. Moreover, in the crevice of an intaglio, and on an imprint object, in order that shearing force may not work to the above-mentioned conductive paste, viscosity (that is, a shear rate becomes small) becomes high, the internal cohesive force of a conductive paste increases, and transition of the conductive paste from an imprint object and an imprint object to [ from an intaglio ] a

ceramic green sheet can be performed, without generating fragmentation of a paste.

[0015] Therefore, if pattern printing of the above-mentioned conductive paste is carried out on a ceramic green sheet using intaglio offset printing, it is good, and a printing configuration (especially surface roughness of a printing paint film) can have the pattern for internal electrodes of a thin film with high degree of accuracy, and can form, as a result the dependability of the electrical characteristics of a stacked type ceramic condenser etc. will improve. What is necessary is just to use the mixed resin which blended butyral system resin B or acrylic resin A, and cellulose type resin C as binder resin so that it might become the range of 1 (A or B/C=) / 1 - 6/1 by the weight ratio, in order to prepare the conductive paste which has thixotropy and viscosity predetermined [ above-mentioned ]. In this resin, cellulose type resin has given moderate thixotropy to the conductive paste.

[0016] The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser of this invention (1) The process which prints the pattern for internal electrodes with intaglio offset printing on a ceramic green sheet using the conductive paste which has viscosity and thixotropy predetermined [ above-mentioned ], (2) Above (1) The process in which the ceramic green sheet which repeats a process and has the pattern for internal electrodes of two or more sheets forms the layered product by which the laminating was carried out, and (3) Above (2) It is characterized by including the process which calcinates a layered product.

[0017] Since the pattern for internal electrodes is formed with intaglio offset printing, while printing of a thin film is possible compared with the case where the conventional screen printing is used according to the manufacture approach of this invention, accommodation of paint film thickness is easy and can form the pattern for internal electrodes which was moreover excellent in the configuration of a pattern, and the precision of the printing position. Moreover, since the specific conductive paste mentioned above is used for the above-mentioned intaglio offset printing, transition of the conductive paste from an imprint object and an imprint object to [ from an intaglio ] a ceramic green sheet can be realized good, without generating fragmentation of a paste, and a paint film front face can form the smooth pattern for internal electrodes.

[0018] Therefore, since a paint film front face can laminate the pattern for internal electrodes of a smooth thin film as shown in drawing 6 b, structure defects, such as short [ poor ], do not occur in a dielectric layer, but it is reliable and laminating ceramic components, such as a stacked type ceramic condenser of a miniaturization, thin-shape-izing, and the large-capacity-ized high laminating, can be produced. In addition, although it has indicated that cellulose type resin, rosin system resin, butyral system resin, acrylic resin, epoxy system resin, etc. may be used by independent or plurality as binder resin of a conductive paste to above-mentioned JP,9-237737,A, in using these resin by plurality, neither about the combination of concrete resin, nor its compounding ratio, it is indicated at all. Of course, neither suggestion nor instruction is carried out about the viscosity and thixotropy of a conductive paste.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, the conductive paste of this invention is explained.

(Conductive paste) as metal powder used for the conductive paste of this invention, nickel powder or the powder of these alloys is raised in platinum powder, palladium powder, and the end of iron powder in copper powder, silver powder, the powder that covered the copper powder front face with silver, and the end of gold dust, for example, and these are independent -- it is -- it is combined and used.

[0020] A spherical thing is suitable if the viscoelasticity of the conductive paste obtained is taken into consideration as a configuration of the above-mentioned metal powder, although the shape of a globular shape and a scale etc. is raised, for example. Moreover, as for the mean particle diameter of the above-mentioned metal powder, it is good that it is several micrometers - submicron. However, when the viscoelasticity of the conductive paste obtained is taken into consideration, as for the mean particle diameter, it is desirable that it is that [ 0.1-0.5-micrometer ].

[0021] Moreover, in this invention, in order to raise the dispersibility of the metal powder in a conductive paste, what reformed the front face for the above-mentioned metal powder in the quality of macromolecule organic using coupling agents, such as a silane coupling agent, is used suitably. Furthermore, by this invention, in order to raise adhesion with a ceramic green sheet, the metal powder (an aluminum system metal, titanium, etc.) same as \*\* material as a ceramic green sheet may be added during the amount conductivity paste of requests.

[0022] As for the amount of the above-mentioned metal powder used, it is good to the binder resin 100 weight section the 500 - 2000 weight section and that it is the 700 - 1300 weight section preferably. When the amount



of the metal powder used was less than the above-mentioned range and the pattern for internal electrodes of a thin film is formed, there is a possibility that the electrical characteristics of a stacked type ceramic condenser -- sufficient electrostatic capacity is not obtained -- may be spoiled.

[0023] On the contrary, when the amount of the metal powder used exceeds the above-mentioned range, the operating rate of the binder resin under conductive paste decreases, fragmentation of a paste occurs or there is a possibility that the internal cohesive force of a conductive paste may become weak, and metastatic [ to an imprint object ] may be dramatically inferior. The condensation and maldistribution of metal powder in the above-mentioned conductive paste may cause generating of the short circuit between internal electrodes. Then, what is necessary is just to blend binder resin, a dispersant, etc., in order to fully distribute the above-mentioned metal powder in a paste.

[0024] As the above-mentioned dispersant, the various surfactants usually used for preparation of a conductive paste are raised. It is desirable to use a high molecular surface active agent from the point of attaining stabilization of a conductive paste, especially. as the above-mentioned binder resin, cellulose type resin, rosin system resin, poly vinyl system resin, butyral system resin, acrylic resin, phenol system resin, epoxy system resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyurethane system resin, etc. are raised, for example, and these are independent -- or it is combined and used.

[0025] However, since it is common to carry out simultaneous baking of the pattern for internal electrodes which consists of a ceramic green sheet and a conductive paste when manufacturing a stacked type ceramic condenser, it is good to use resin excellent in debinder nature, choosing it suitably. Moreover, also in the above-mentioned resin, since cellulose type resin can give moderate thixotropy to a conductive paste, it is desirable to use the mixed resin which carried out optimum dose combination of the cellulose type resin concerned as binder resin.

[0026] If it explains concretely, the mixed resin which blended butyral system resin B or acrylic resin A, and cellulose type resin C, for example as binder resin used for preparation of a conductive paste which is excellent in debinder nature, and has moderate thixotropy so that it might become the range of 1 (A or B/C=) / 1 - 6/1 by the weight ratio will be raised. In addition, as the above-mentioned butyral system resin, the polyvinyl butyral which is the copolymer of vinyl butyral, vinyl acetate, and vinyl alcohol is illustrated.

[0027] Moreover, as acrylic resin, a polymer and copolymers, such as an acrylic acid and its ester, acrylamide, acrylonitrile, a methacrylic acid, and its ester, are illustrated. As the above-mentioned cellulose type resin, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, carboxy methyl ethyl cellulose, a cellulose nitrate, cellulose acetate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate propionate, etc. are raised. these are independent -- or two or more sorts are used, combining.

[0028] As for the amount of the above-mentioned binder resin used, it is good that it is 5 - 9 % of the weight preferably three to 15% of the weight to the conductive paste whole quantity. When the amount of the binder resin used is less than the above-mentioned range, the property as a binder is not satisfied but there is a possibility that the internal cohesive force of a conductive paste may become weak. On the contrary, if the amount of the binder resin used exceeds the above-mentioned range, since a solvent must be used so much in order to adjust to the predetermined viscosity range mentioned above and the operating rate of the metal powder under conductive paste will decrease, when the pattern for internal electrodes of a thin film is formed, there is a possibility that the property as a stacked type ceramic condenser may not be satisfied.

[0029] Moreover, although there will be especially no limit as a solvent used for the conductive paste of this invention if it dissolves with the above-mentioned binder resin, a dispersant, etc., the boiling point is suitable for a thing 150 degrees C or more. When the boiling point of a solvent does not satisfy the above-mentioned range, a solvent tends to volatilize at the time of printing, and there is a possibility that a lifting and a printing property may worsen [ a conductive paste ] aging.

[0030] When the above-mentioned solvent is explained concretely, for example A hexanol, an octanol, Nonanol, decanol, undeca Norian, a dodecanol, tridecanol, Tetra-decanol, PENTA decanol, stearyl alcohol, ceryl alcohol, Alcohol, such as a cyclohexanol and a terpeneol; Ethylene glycol monobutyl ether (butyl cellosolve), Ethylene glycol monophenyl ether, a diethylene glycol, The diethylene-glycol monobutyl ether (butyl carbitol), Alkyl ether, such as a cellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, carbitol acetate, and butyl carbitol acetate, etc. is raised, and it is used in consideration of printing proper \*\*\*\*\* etc., choosing

suitably.

[0031] In addition, since there is a possibility that it may be inferior to drying and the fluidity of a paste in using higher alcohol as a solvent, drying should just use together good butyl carbitol, butyl cellosolve, ethyl carbitol, butyl-cellosolve acetate, butyl carbitol acetate, etc. rather than these. What is necessary is just to use the above-mentioned solvent so that the viscosity and thixotropy of a conductive paste which are obtained may become within the limits of predetermined.

[0032] When are explained concretely, for example the mixed resin blended so that it might become the range of 1 (A or B/C=) / 1 - 6/1 by the weight ratio as binder resin of a conductive paste about butyral system resin B or acrylic resin A, and cellulose type resin C is used, it is good the 100 - 500 weight section and to add the solvent of the 200 - 300 weight section preferably to the mixed resin 100 weight section concerned.

[0033] The conductive paste of this invention blends suitably assistants other than above-mentioned metal powder and a vehicle (binder resin and solvent), such as a plasticizer, antistat, a defoaming agent, an antioxidant, lubricant, and a curing agent, if needed, using mixers, such as 3 rolls and a kneader, is kneaded and distributed and is prepared. The time of the conductive paste prepared thus changing a shear rate in uniform velocity from 0sec-1 to 12sec-1, a shear rate -- the ratio of shearing stress S and shear rate D in the range of 8-12sec-1 -- the viscosity expressed with S/D -- within the limits of 800 - 2300poise -- it is -- and viscosity  $v_1$  at the time of shear rate 1sec-1 Viscosity  $v_2$  at the time of shear rate 10sec-1 A ratio  $v_1 / v_2$  The thixotropy expressed is within the limits of 3-13.

[0034] Here, the flowability (viscoelasticity) of the conductive paste of this invention is explained using drawing 7. The increase of a fluidity and viscosity draw a loop formation as fallen gradually and shown in the continuous line A in drawing 7 by changing a shear rate to 12sec-1 in uniform velocity from 0sec-1, as for the conductive paste of this invention. Such a phenomenon is called thixotropy nature.

[0035] Like the continuous line A in drawing 7, although it is the conductive paste whose continuous-line B-E in drawing 7 also has thixotropy nature In the conductive paste in which the flowability of a continuous line B is shown Since the thixotropy to which the viscosity at the time of 1sec-1 and a shear rate are expressed with a ratio with the viscosity at the time of 10sec(s)-1 for a shear rate is larger than 13 In case preparation of a conductive paste not only becomes difficult, but fills up a conductive paste with a doctor blade etc. in the crevice of an intaglio There is a possibility that viscosity may become high by the initial stage until shearing force works to the paste concerned, and restoration of a conductive paste into the crevice of an intaglio may become difficulty (henceforth the short shot of a paste).

[0036] In the conductive paste in which the flowability of a continuous line C is shown, with the conductive paste of the above-mentioned continuous line B, there is a possibility that fragmentation of a paste may occur conversely at the time of the transition to an imprint object from an intaglio (namely, condition which shearing force does not commit to a conductive paste) since thixotropy is smaller than 3. moreover, in the conductive paste in which the flowability of a continuous line D is shown Since viscosity in case a shear rate is 8-12sec-1 (Da in drawing 7) is higher than 800 - 2300poise If the above-mentioned thixotropy is not made small, there is a possibility that there is a possibility that it may become impossible to be filled up with a conductive paste good in the crevice of an intaglio, or fragmentation of a paste may occur in case a conductive paste is transferred to an imprint object from an intaglio, or metastatic [ from an intaglio to an imprint object ] may be dramatically inferior.

[0037] In the conductive paste in which the flowability of a continuous line E is shown, with the conductive paste of the above-mentioned continuous line D, there is a possibility that fragmentation of a paste may occur conversely at the time of the transition to an imprint object from an intaglio even if it makes a conductive paste give moderate thixotropy to it since viscosity in case a shear rate is 8-12sec-1 (Da in drawing 7) is lower than 800 - 2300poise conversely. Moreover, since the amount of solvents under conductive paste concerned increases, the sheet attack by the solvent occurs or the conductive paste in which the flowability of a continuous line E is shown has a possibility that the internal cohesive force of a conductive paste may become weak.

[0038] On the other hand, the conductive paste of this invention from having moderate viscosity (the viscosity in Da in drawing 7 being 800 - 2300poise) and thixotropy (a ratio with the viscosity  $v_1$  and  $v_2$  in drawing 7 being 3-13) While it is possible not to produce the problem seen by the conductive paste of above-mentioned continuous-line B-E, and to fully fill up with a doctor blade etc. in the crevice of an intaglio From an intaglio, in case it transfers from an imprint object and an imprint object to a ceramic green sheet, fragmentation of a paste



can be prevented.

[0039] In addition, the Newtonian fluidity other than the above-mentioned thixotropicality is raised as vocabulary which shows the flowability of a fluid. This Newtonian fluidity is the phenomenon in which a fluidity does not change even if it changes a shear rate, but a fluidity with fixed viscosity is shown, and fluids, such as water and alcohol, see. When the conductive paste which has this Newtonian fluidity is used, since the time of restoration of the conductive paste to the crevice of an intaglio and the viscosity of the conductive paste on an imprint object are fixed, unlike the conductive paste which has the above-mentioned thixotropicality, there is a possibility that the short shot of a paste and fragmentation of a paste may occur.

[0040] Next, the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser of this invention is explained. An above-mentioned conductive paste is used for the above-mentioned stacked type ceramic condenser on (1) ceramic green sheet, it repeats the process which prints the pattern for internal electrodes with intaglio offset printing, and the process of (2) above (1), and is produced by adopting the process in which the ceramic green sheet which has the pattern for internal electrodes of two or more sheets forms the layered product by which the laminating was carried out, and the process which calcinates the layered product of (3) above (2).

[0041] First, the above (1) The various members used for the presswork of the pattern for internal electrodes are explained.

(Imprint object) Using what was excellent in the acceptance nature of the conductive paste from the crevice of an intaglio, and was excellent in the imprint nature of the conductive paste to a ceramic green sheet as an imprint object used for this invention has a desirable front face from the point that the paint film of a smooth thin film is reproducible in a high precision.

[0042] As \*\* or an imprint object, what a surface rubber layer becomes from silicone rubber, for example is used suitably. As this silicone rubber, various silicone rubber, such as a millable type, a room-temperature-curing mold (RTV) mold, and an electron ray hardening mold, is used. Especially, since the printing paint film of a thin film can be reproduced in a high precision, without generating a by-product at all in the case of hardening, the addition mold silicone rubber of a room-temperature-curing mold is used suitably.

[0043] The surface rubber layer which consists of these silicone rubber is 0.3 micrometers or less preferably [ that surface roughness is preferably / that a front face is smooth / and specifically 0.5 micrometers or less in the ten point average of roughness height ], and more preferably. Moreover, the degree of hardness (JIS-A) of silicone rubber is 40 - 70 degrees preferably [ that it is 20 - 80 degrees ], and more preferably. In order to adjust the degree of hardness of silicone rubber to this range, silicone oil, silicone gel, etc. may be blended suitably.

[0044] As a base material of the above-mentioned blanket, a front face can use metal plates, such as plastics, such as polyethylene terephthalate (PET), polyether sulphone (PES), polyester, and a polycarbonate (PC), and aluminum, stainless steel, etc. that what is necessary is just evenly. Moreover, the above-mentioned imprint object may form the porous layer between a surface rubber layer and a base material.

[0045] As a configuration of the imprint object used by this invention, what twisted the sheet-like blanket around the cylinder-like drum (roller), a roller-like thing, etc. are raised. Moreover, a sheet-like blanket may be attached in the curved-surface-like elastic body used for putt printing etc., and its elastic body as long as a gap in the time of printing does not arise.

(Intaglio) The thing which formed the crevice corresponding to the pattern for internal electrodes in the front face of a substrate as an intaglio used for this invention, for example and which twisted the plate-like thing and the plate-like thing, a cylinder-like thing, or a cylinder-like thing is raised.

[0046] As the above-mentioned substrate, metal plates, such as resin plates, such as a fluororesin besides glass plates, such as soda lime glass, non alkali glass, a quartz, low alkali glass, and low thermal expansion glass, a polycarbonate (PC), polyether sulphone (PES), polyester, and Pori methacrylic resin, stainless steel, copper, and low expansion alloy umber, are usable, for example. It is desirable especially to use glass plates, such as soda lime glass especially which can form the edge configuration of a pattern in Sharp dramatically.

[0047] The crevice of an intaglio can be formed with the photolithography method, the etching method, electroforming, etc. as usual. About 1-10 micrometers of depth of the crevice of the above-mentioned intaglio are preferably set as the range of 3-7 micrometers in the depth of said crevice so that it may usually be set to about 0.5-5 micrometers by the thickness after the thickness of the pattern for internal electrodes drying.

[0048] Moreover, according to the class of intaglio, you may have in the intaglio the doctor blade which writes a conductive paste. As a blade cutting edge, metals, such as stainless steel, rubber, resin, a ceramic, etc. are



used, for example in that case.

(Ceramic green sheet) The ceramic green sheet used by this invention For example, an alumina (aluminum  $2O_3$ ), a mullite ( $3\text{aluminum}_2 O_3$  and  $2SiO_2$ ), The binder which becomes various ceramic raw material powder, such as aluminum nitride (AlN) and barium titanate ( $BaTiO_3$ ), from an organic nature additive and a solvent is added, and a ceramic slurry is prepared. Subsequently This ceramic slurry is dried after carrying out continuation spreading on a band-like carrier film by the approach that the Czochralski method, a doctor blade method, a reverse roll coater, the gravure coater method, etc. are conventionally well-known, and it is produced.

[0049] As a configuration of the ceramic green sheet, the thing of the long picture wound around the roll, the thing of the shape of a strip of paper cut by predetermined die length, etc. are raised. Moreover, you may be the ceramic green sheet printed and produced in predetermined size on the carrier film by print processes, such as screen printing and gravure, in this invention.

[0050] In manufacturing a stacked type ceramic condenser by the manufacture approach of this invention, in case the ready-made ceramic green sheet currently beforehand produced with the doctor blade method etc. may be used and it prints the pattern for internal electrodes, what was produced at any time on screen printing, the flexographic printing method, the spray coat, the curtain coat, etc. may be used.

[0051] Although the thickness of the above-mentioned ceramic green sheet is more desirable as it is thin from the reason of the miniaturization of laminating ceramic components, and large-capacity-izing, it is good to be usually in the range of 1-50 micrometers. In this invention, since it can make thin thickness of that dielectric layer (specifically ceramic green sheet) in forming the pattern for internal electrodes of a thin film in the front face of the ceramic green sheet of this thin layer, carrying out the laminating of the ceramic green sheet on this pattern, repeating the laminating process of the above-mentioned pattern for internal electrodes, and a ceramic green sheet by turns and producing a stacked type ceramic condenser, high lamination (multilayering) can be carried out conventionally and it has the advantage that large capacity-ization is realizable.

[0052] Next, the process which prints the pattern for internal electrodes of (1) using the above-mentioned each part material is explained using a drawing. The process which prints the pattern for internal electrodes of the above (1) is performed from an intaglio to an imprint object through the process shown in drawing 2 (a) - (c) by the intaglio offset press shown in drawing 1 by imprinting a conductive paste from an imprint object to on a ceramic green sheet.

[0053] In addition, the intaglio offset press shown in drawing 1 shows an example of the offset press which used the plate-like intaglio, and, for a ceramic green sheet and a sign 3, an intaglio and a sign 4 are [ the imprint object (or you may be a roller-like imprint object) with which the sign 1 in drawing wound the blanket around the roller in the shape of a sheet, and a sign 2 / a doctor blade and the sign 6 of the crevice of an intaglio and a sign 5 ] the base materials of a ceramic green sheet.

[0054] As shown in drawing 2 (a), first, a doctor blade 5 is used for the crevice 4 of an intaglio 3, and it is filled up with the conductive paste of a complement. Restoration of this conductive paste supplies sufficient conductive paste for the crevice 4 of an intaglio 3 beforehand, and should just scratch and take an excessive conductive paste with a doctor blade. Next, it is made to rotate, pushing the imprint object 1 against an intaglio 3 by the predetermined pressure, as shown in drawing 2 (b), and the conductive paste 7 in the crevice 4 of an intaglio is transferred to the surroundings of the imprint object 1, without generating fragmentation of a paste.

[0055] The above-mentioned imprint object 1 is usually 1-2kg/cm<sup>2</sup> preferably 0.1-5kg/cm<sup>2</sup> to an intaglio 3 in that case. It is good to be pressed in the range. and it is made to rotate, looking the imprint object 1 like [ the ceramic green sheet 2 ], and pushing by the predetermined pressure, as shown in drawing 2 (c), and it is made to imprint on the ceramic green sheet 2 thoroughly, without making the conductive paste 7 transferred to the surroundings of the imprint object 1 divide

[0056] The above-mentioned imprint object 1 is usually 1-2kg/cm<sup>2</sup> preferably 0.1-5kg/cm<sup>2</sup> to the ceramic green sheet 2. What is necessary is to just be pressed in the range. Moreover, in this invention, in the print processes using a plate-like intaglio, it may replace with the imprint object 1 shown in drawing 1 and 2, and the thing using the curved-surface-like elastic body 11 used for putt printing etc. as shown in drawing 3 , and the thing which attached the sheet-like blanket 13 in the imprint object 12 which has big curvature as shown in drawing 4 may be used.

[0057] Next, the process which uses a conductive paste on the ceramic green sheet 2, and prints the pattern for

internal electrodes with the offset press using a cylinder-like intaglio is explained using drawing 5 . In addition, the imprint object 1 with which the offset press using the intaglio of the shape of this cylinder consists of a roller near the cylinder-like intaglio 9 so that the intaglio 9 of the shape of this cylinder and contact may be possible is arranged, and the ceramic green sheet 2 is arranged near this imprint object 1. Moreover, the blade 5 filled up with a conductive paste is formed in the crevice at the cylinder intaglio 9 of the above, and this blade 5 has paste \*\*.

[0058] As shown in this drawing, it is first filled up with the conductive paste 7 in the crevice 4 of the intaglio 9 of the shape of a cylinder which installed the doctor blade 5. Although not limited especially as printing pressure in the imprint process of 2 to a ceramic green sheet from the transition process to the imprint object 1 from an intaglio 9, and the front face of the imprint object 1, it is usually 0.1-5kg/cm<sup>2</sup>. What is necessary is just to print with extent.

[0059] The transition rate of the conductive paste from the intaglio 9 to the imprint object 1 is good to usually be set up before and after 50 - 200 mm/s from a viewpoint of raising the acceptance nature of the conductive paste of the imprint object 1. Moreover, the imprint rate of the conductive paste from the imprint object 1 to the ceramic green sheet 2 is good to usually be set as the range before and behind 50 - 200 mm/s.

[0060] According to these conditions, the conductive paste 7 with which the crevice 4 of an intaglio was filled up is continuously transferred and imprinted on the imprint object 1 by the ceramic green sheet 2 good from the imprint object 1, without generating fragmentation of a paste. In addition, the sign 10 in drawing 5 is a thick drum, and is for adjusting the pressure at the time of the imprint to the ceramic green sheet 2 from the imprint object 1 of the conductive paste 7.

[0061] The miniaturization of a stacked type ceramic condenser, and in order to acquire high dependability, it is usually preferably desirable [ the thickness of the pattern for internal electrodes formed of the process of the above (1) ] that it is 1 micrometer or less more preferably 2 micrometers or less 3 micrometers or less. in addition, as print processes which form the pattern for internal electrodes on a ceramic green sheet Not the thing limited to an above-mentioned approach but the conductive paste with which the intaglio crevice was filled up once In the intaglio offset printing which makes the conductive paste transferred to the imprint body surface concerned imprint on a ceramic green sheet after making it transfer to an imprint body surface the viscosity as said conductive paste by 800 - 2300poise And by using the paste whose thixotropy is 3-13, in case a conductive paste is imprinted from an imprint object and an imprint object from an intaglio to a ceramic green sheet, what is necessary is just the print processes which fragmentation of a paste does not generate.

[0062] Next, the process which forms the layered product of the above (2) is explained. In order to carry out the laminating of the ceramic green sheet which has the pattern for internal electrodes of two or more sheets in the manufacture approach of this invention and to form a layered product (A) The process which uses a conductive paste and prints the pattern for internal electrodes according to the process of the above (1) on a ceramic green sheet, The process which forms a ceramic green sheet on the pattern for internal electrodes is repeated two or more times. The approach of putting on order called a ceramic green sheet, the pattern for internal electrodes, and a ceramic green sheet, (B) The long ceramic green sheet wound around the roll is prepared. Use a conductive paste on the ceramic green sheet, and it prints in pitches [ pattern / for internal electrodes ] with intaglio offset printing (repeat of the process of the above (1)). Subsequently, the ceramic green sheet which has the pattern for internal electrodes is cut, and after producing the ceramic green sheet which has the pattern for internal electrodes of two or more sheets, the method of piling up the ceramic green sheet of two or more of these sheets in order etc. is raised.

[0063] In that case, as shown in A in drawing 8 , the ceramic green sheet which has the pattern for internal electrodes of two or more sheets is piled up so that the side by which the pattern for internal electrodes is pulled out separately, respectively may become alternate. Depending on this way of piling up, an end can already connect [ the end of a layered product ] with the cathode and the electric target of an external electrode with the anode plate of an external electrode.

[0064] Since the layered product of this invention is constituted by the pattern for internal electrodes of a thin film, and the ceramic green sheet of a thin layer, it is made more thinly (namely, small, thin-shape-izing) than the conventional stacked type ceramic condenser. That is, it can multilayer by the same thickness as the conventional stacked type ceramic condenser. Therefore, the stacked type ceramic condenser of small and the large-capacity-ized high laminating is producible.



[0065] Next, the baking process of the layered product of the above (3) is explained. Among atmospheric air or nitrogen-gas-atmosphere and after burning binder resin at 500-800 degrees C, baking of said formed layered product is calcinated at 1000-1800 degrees C among atmospheric air or reducing atmosphere, and is performed by heat-treating at further 600-900 degrees C. When using the metal powder (palladium powder, copper powder, etc.) which has reducibility as metal powder of a conductive paste in that case, it is not necessary to necessarily perform the above-mentioned baking in nitrogen-gas-atmosphere and reducing atmosphere but, and when using the metal powder (for example, nickel powder etc.) which does not have reducibility, it is desirable to calcinate in nitrogen-gas-atmosphere and reducing atmosphere.

[0066] Subsequently, the layered product obtained by this baking constitutes a stacked type ceramic condenser by applying the paste of an indium-gallium and forming the external electrode 81 linked to an internal electrode layer and an electric target in each of that end face, as shown in above-mentioned drawing 8.

[0067]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely. The intaglio used in a below-mentioned example and the below-mentioned example of a comparison, an imprint object, and the ceramic green sheet are as follows.

(Intaglio) After vapor-depositing chromium (Cr) all over a soda lime glass substrate, the predetermined pattern was drawn using laser. Subsequently, etching processing of common use was performed and the glass intaglio with a depth of 6 micrometers was produced. In addition, the surface free energy of this intaglio is 45 dyn/cm.

(Imprint object) The cylinder-like Blanc drum is equipped with a sheet-like blanket. The thing in which the layer of the addition mold silicone rubber (they are 60 degrees and 0.2 micrometers of surface roughness at degree-of-hardness JIS-A) of a room-temperature-curing mold with a thickness of 0.55mm was formed on the base material with a thickness of 0.35mm made from polyethylene terephthalate was used for the blanket.

As opposed to the blended 100 mol section of ceramic raw material powder (Ceramic green sheet) the band-like carrier film top which consists of synthetic resin -- BaTiO<sub>3</sub> 97.5-mol % and CaZrO<sub>3</sub> 2.0-mol % and MnO 0.5 mol % -- The Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5-mol section is added, 5.4 % of the weight of butyral resin is added as a binder to the obtained mixture whole quantity, and a ceramic slurry is prepared. Subsequently This ceramic slurry was applied with the doctor blade method, and the band-like ceramic green sheet with a thickness of 7.5 micrometers was produced by making it dry. And what pierced this ceramic green sheet in 100mmx100mm size was used.

As a solvent, butyl carbitol acetate was blended with the example 1 (preparation of conductive paste) binder resin (ethyl cellulose: polyvinyl-butyral (weight ratio) =1:2) 100 weight section and the nickel impalpable powder 1000 weight section so that viscosity 830poise and thixotropy might be set to 10.8, homogeneity was distributed using 3 rolls, and the paste was prepared.

[0068] In addition, the viscosity (poise) of the above-mentioned conductive paste is the measured value computed from the following Measuring condition using the viscoelasticity measuring device made from a rheology "MR-500" in case a shear rate is 10sec<sup>-1</sup>.

Measuring condition: The torque which is made to go up and down a revolution in uniform velocity in maximum-engine-speed 10rpm and 50 seconds of measuring times, and is committed on a cone was detected using 20mm of diameters of a cone, and the cone plate of cone angle 5deg.

[0069] moreover, thixotropy -- viscosity v<sub>1</sub> at the time of shear rate 1sec<sup>-1</sup> Viscosity v<sub>2</sub> at the time of shear rate 10sec<sup>-1</sup> A ratio v<sub>1</sub> / v<sub>2</sub> it is .

(Production of a stacked type ceramic condenser) It fixed by vacuum suction on the base material of the intaglio offset press of drawing 1 which mentioned the ceramic green sheet above. Subsequently, it is filled up with the conductive paste which carried out [ above-mentioned ] preparation with a doctor blade in the crevice of an intaglio, and is the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup> about this intaglio top. The imprint object was rotated carrying out a pressure welding, and the conductive paste in an intaglio crevice was transferred on the imprint object. Subsequently, it is the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup> to this imprint object. Carrying out a pressure welding, by rotating a ceramic green sheet, the conductive paste on an imprint object was made to imprint on one side of a ceramic green sheet, and the pattern for internal electrodes was printed.

[0070] Both the transition rate (relative-displacement rate of an intaglio and an imprint object) of the conductive paste from the intaglio at this time to an imprint object and the transition rate (relative-displacement rate of an imprint object and a ceramic green sheet) of the conductive paste from an imprint object to a ceramic green



sheet are 100 mm/s. Next, the laminating of the 20 layers was carried out and the layered product was formed so that the side by which the pattern for internal electrodes is pulled out separately, respectively might become alternate about the ceramic green sheet which repeated the above-mentioned process and was obtained and which has a pattern for internal electrodes.

[0071] And after heating this obtained layered product at 800 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere and burning a binder, it calcinated at 1250 degrees C in reducing atmosphere for 2 hours, and heat-treated at 900 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere further, and the ceramic sintered compact was obtained. The indium-gallium paste was applied to each end face of the obtained sintered compact after baking, the external electrode linked to an internal electrode and an electric target was formed, and the stacked type ceramic condenser with which an internal electrode consists of nickel was produced.

[0072] The dimension of this stacked type ceramic condenser was 3.2mm in width of face of 1.6mm, and die length, and the thickness of the dielectric layer which intervenes between internal electrodes was 5 micrometers. the total of a dielectric layer -- 20 -- it is -- the area of the counterelectrode of much more a hit -- 2.1mm<sup>2</sup> it was .

Except having used the conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in examples 2-6, the example 1 of a comparison - the 5 following table 1, like the example 1, the pattern for internal electrodes was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

(Fragmentation of a paste) Survival of the paste of the intaglio crevice after printing was observed for metastatic [ of the conductive paste from an intaglio to the imprint object at the time of printing the pattern for internal electrodes in the above-mentioned example and the example of a comparison ] under the microscope, and the existence of fragmentation of the conductive paste in an intaglio was checked.

[0073] Moreover, the adhesion roller was rolled for the imprint nature of the paste from an imprint object to a ceramic green sheet on the front face of the imprint object after printing, the front face of an adhesion roller was observed under the microscope, and the existence of fragmentation of the paste in an imprint body surface was checked.

(Surface roughness of a printing paint film) They are the front face and level difference profile and form tester by the ten call company about the ten-point average of roughness height (Rz) of the paint film front face after drying the paint film (electrode layer) printed on the ceramic green sheet using the conductive paste for 5 minutes at 60 degrees C. It measured using P-10.

(Thickness of an electrode layer) It observed using the fracture surface electron microscope about 100 prototype stacked type ceramic condensers, and the average thickness of an internal electrode layer was measured.

(Electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging)

Electrostatic capacity was measured under 1kHz, 1V<sub>rm</sub>, and conditions with a temperature of 25 degrees C using the LCR meter. moreover, fluctuation of electrostatic capacity -- counting (C. V. value) was computed. in addition, this fluctuation -- counting (C. V. value) is the value which <sup>\*\*</sup>(ed) standard deviation of electrostatic capacity by the thickness of a dielectric layer. Furthermore, accelerated aging (minute) was measured under the temperature of 140 degrees C, and 15v [ /micrometer ] conditions.

[0074] These assessment results are shown in the following table 1 with the viscosity and thixotropy of a conductive paste which were used.

[0075]

[A table 1]

	粘度 (poise)	粘度性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動割合 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例 1	3 5 0	6.5	3 5 0	有り	無し	1. 0 6	1. 2 7	0.157	4. 5	4 4
比較例 2	5 4 0	6.8	3 3 0	有り	無し	1. 0 2	1. 2 8	0.168	4. 1	4 2
比較例 3	7 7 0	7.2	3 1 0	有り	無し	1. 1 1	1. 3 1	0.187	4. 6	3 9
実施例 1	8 3 0	7.5	3 0 0	無し	無し	0. 4 6	1. 4 4	0.209	2. 6	1 0 3
実施例 2	1 0 6 0	8.0	2 7 0	無し	無し	0. 4 4	1. 5 6	0.212	2. 1	1 0 1
実施例 3	1 2 1 0	8.3	2 5 0	無し	無し	0. 3 9	1. 6 0	0.215	2. 3	1 0 6
実施例 4	1 6 8 0	9.2	2 3 0	無し	無し	0. 4 3	1. 7 5	0.214	2. 4	1 0 5
実施例 5	2 0 9 0	11.3	2 0 0	無し	無し	0. 4 1	1. 8 2	0.212	2. 1	1 0 1
実施例 6	2 2 7 0	12.1	1 8 0	無し	無し	0. 4 0	1. 8 8	0.213	2. 2	1 0 5
比較例 4	2 4 1 0	13.5	1 5 0	— *	—	—	—	—	—	—
比較例 5	2 7 9 0	14.2	1 2 0	— *	—	—	—	—	—	—

\* : 転移不良で測定不可

The conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 2 like an example 1 was prepared except having used what blended ethyl cellulose and a polyvinyl butyral by the weight ratio 1:4 (former: latter =) as examples 7-12, the example 6 of a comparison - 10 binder resin, and having carried out 1100 weight sections addition of the nickel powder to the binder resin 100 weight section as metal powder. Subsequently, except having used the conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 2, like the example 1, the pattern for internal electrodes was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0076] And (thickness of an electrode layer) (electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging) evaluated about the item like [ examples / examples 7-12 and / of a comparison / 6-10 ] the above-mentioned example 1 (surface coarseness of a printing paint film).

(fragmentation of a paste) These assessment results are shown in the following table 2 with the viscosity and thixotropy of a conductive paste which were used.

[0077]

[A table 2]

	粘度 (poise)	粘度性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動割合 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例 6	3 0 0	6.4	3 4 0	有り	無し	1. 1 6	1. 1 1	0.153	4. 1	3 4
比較例 7	5 2 0	6.4	3 2 0	有り	無し	1. 0 6	1. 1 4	0.158	4. 5	4 5
比較例 8	7 0 0	6.2	3 0 0	有り	無し	1. 1 0	1. 1 3	0.177	4. 2	3 9
実施例 7	8 5 0	5.7	2 7 0	無し	無し	0. 4 8	1. 2 1	0.210	2. 3	1 0 6
実施例 8	1 1 4 0	5.2	2 4 0	無し	無し	0. 4 4	1. 2 3	0.212	2. 1	1 0 9
実施例 9	1 3 1 0	4.8	2 2 0	無し	無し	0. 3 6	1. 3 3	0.212	2. 2	1 1 1
実施例 10	1 6 9 0	4.2	2 0 0	無し	無し	0. 3 7	1. 4 5	0.211	2. 4	1 1 1
実施例 11	2 1 0 0	3.5	1 7 0	無し	無し	0. 4 2	1. 6 6	0.209	2. 5	1 0 7
実施例 12	2 2 8 0	3.3	1 5 0	無し	無し	0. 4 8	1. 8 1	0.203	2. 4	1 1 0
比較例 9	2 3 4 0	3.0	1 3 0	— *	—	—	—	—	—	—
比較例 10	2 5 9 0	2.6	1 1 0	— *	—	—	—	—	—	—

\* : 転移不良で測定不可

The conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 3 like an example 1 was prepared except having used the polyvinyl butyral as the example 11 of a comparison - 20 binder resin, and having carried out 1300 weight sections addition of the nickel powder to the binder resin 100 weight section as metal powder. Subsequently, except having used the conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 3, like the example 1, the pattern for internal electrodes

was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0078] And (thickness of an electrode layer) (electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging) evaluated about the item like [ examples / of a comparison / 11-20 ] the above-mentioned example 1 (surface coarseness of a printing paint film). (fragmentation of a paste) These assessment results are shown in the following table 3 with the viscosity and thixotropy of a conductive paste which were used.

[0079]

[A table 3]

	粘度 (poise)	粘性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例11	290	1.6	360	有り	無し	0.89	0.89	0.087	5.5	31
比較例12	330	1.8	350	有り	無し	1.02	0.87	0.099	4.9	35
比較例13	450	1.8	330	有り	無し	1.03	0.97	0.147	4.6	49
比較例14	600	1.9	310	有り	無し	1.23	1.14	0.168	3.5	40
比較例15	750	2.1	300	有り	無し	1.46	1.26	0.162	3.9	31
比較例16	990	2.1	280	有り	無し	1.25	1.30	0.155	3.3	46
比較例17	1280	2.3	250	有り	無し	1.12	1.45	0.188	5.2	39
比較例18	1890	2.5	210	有り	無し	1.31	1.56	0.196	5.5	49
比較例19	2110	2.8	190	有り	無し	1.20	1.80	0.201	4.2	45
比較例20	2340	3.1	170	有り	無し	1.21	1.80	0.202	3.9	55

The conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 4 like an example 1 was prepared except having used acrylic resin (methyl ester of polymethacrylic acid) as the example 21 of a comparison - 30 binder resin, and having carried out 1100 weight sections addition of the nickel powder to the binder resin 100 weight section as metal powder. Subsequently, except having used the conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 4, like the example 1, the pattern for internal electrodes was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0080] And (thickness of an electrode layer) (electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging) evaluated about the item like [ examples / of a comparison / 21-30 ] the above-mentioned example 1 (surface coarseness of a printing paint film). (fragmentation of a paste) These assessment results are shown in the following table 4 with the viscosity and thixotropy of a conductive paste which were used.

[0081]

[A table 4]

	粘度 (poise)	粘性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例21	250	2.2	340	有り	有り	0.79	0.66	0.076	5.1	21
比較例22	310	2.2	330	有り	有り	0.88	0.69	0.074	4.5	22
比較例23	450	2.1	310	有り	無し	1.03	0.77	0.125	3.8	26
比較例24	570	2.3	290	有り	無し	1.23	0.89	0.148	3.5	43
比較例25	770	2.4	280	有り	無し	1.41	0.98	0.146	3.5	38
比較例26	940	2.5	260	有り	無し	1.25	1.23	0.151	4.0	41
比較例27	1160	2.4	230	有り	無し	1.21	1.32	0.188	5.5	55
比較例28	1730	2.6	190	有り	無し	1.31	1.59	0.196	5.1	52
比較例29	2220	2.8	170	有り	無し	1.25	1.77	0.199	4.0	48
比較例30	2400	2.7	150	有り	無し	1.29	1.73	0.200	3.7	58

The conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 5 like an example 1 was prepared except having used what blended ethyl cellulose and acrylic resin by the weight ratio 1:3 (former: latter =) as examples 13-18, the example 31 of a comparison - 35 binder resin, and having carried



out 900 weight sections addition of the nickel powder to the binder resin 100 weight section as metal powder. Subsequently, except having used the conductive paste which has the viscosity and thixotropy which are shown in the following table 5, like the example 1, the pattern for internal electrodes was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0082] And (thickness of an electrode layer) (electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging) evaluated about the item like [ examples / examples 13-18 and / of a comparison / 31-35 ] the above-mentioned example 1 (surface coarseness of a printing paint film). (fragmentation of a paste) These assessment results are shown in the following table 5 with the viscosity and thixotropy of a conductive paste which were used.

[0083]  
[A table 5]

	粘度 (poise)	チキ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz (μm)	電極層の 厚み (μm)	静電 容量 (μF)	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例31	2 4 0	7.1	3 0 0	有り	有り	0. 9 8	1. 3 1	0.162	4. 4	4 5
比較例32	4 5 0	7.2	2 8 0	有り	無し	1. 0 2	1. 3 3	0.164	4. 1	4 2
比較例33	6 6 0	8.0	2 6 0	有り	無し	0. 9 9	1. 3 5	0.178	3. 8	5 5
実施例13	8 2 0	8.5	2 4 0	無し	無し	0. 4 5	1. 4 6	0.200	2. 6	1 0 7
実施例14	1 2 0 0	9.2	2 2 0	無し	無し	0. 4 2	1. 4 5	0.210	2. 4	1 0 7
実施例15	1 3 1 0	9.1	2 1 0	無し	無し	0. 3 8	1. 5 6	0.208	2. 2	1 0 7
実施例16	1 7 5 0	9.4	1 8 0	無し	無し	0. 4 0	1. 5 8	0.213	2. 4	1 0 6
実施例17	2 0 0 0	9.3	1 6 0	無し	無し	0. 4 4	1. 6 3	0.210	2. 3	1 0 7
実施例18	2 2 5 0	9.5	1 3 0	無し	無し	0. 4 5	1. 7 9	0.210	2. 2	1 1 1
比較例34	2 3 5 0	10.1	1 2 0	— *	—	—	—	—	—	—
比較例35	2 5 5 0	10.3	1 0 0	— *	—	—	—	—	—	—

\* : 転移不良で測定不可

In the example, fragmentation of a paste did not occur at all in the imprint of transition of the paste from an intaglio to an imprint object, and the conductive paste from an imprint object to a ceramic green sheet so that clearly from tables 1-5. Moreover, paint film surface roughness Rz is dramatically as smooth as 0.5 micrometers or less. furthermore, the obtained stacked type ceramic condenser -- setting -- fluctuation of electrostatic capacity -- the variation in capacity has little counting within 3%, and, moreover, accelerated aging is also understood are reliable from a \*\*\*\*\*.

[0084] The viscoelasticity (viscosity and thixotropy) of the conductive paste to be used has not satisfied the requirements for a configuration of this invention to it. namely, in the examples 1-3 of a comparison for which viscosity used the conductive paste of less than 800 poises, 6-8, 11-15, 21-25, and 31-33 In case a conductive paste is transferred from an intaglio to an imprint object, fragmentation of a paste occurs, and the pattern for internal electrodes which was dramatically inferior in surface roughness is formed. consequently, the multilayer capacitor obtained -- fluctuation of electrostatic capacity -- it turns out that the variation in 3% or more and electrostatic capacity is accepted for counting, and accelerated aging is very short.

[0085] Moreover, since there is too little blending ratio of coal of the solvent under conductive paste, it is difficult at the examples 4-5 of a comparison which used the conductive paste with larger viscosity than 2300poise(s), 9-10, and 20, 30, 34-35 for poor transition to occur, in case a conductive paste is transferred from an intaglio to an imprint object, and to print the pattern for internal electrodes. Moreover, the internal cohesive force of a conductive paste is small, since the viscosity of a paste does not become high in the crevice of the intaglio which shearing force does not commit since thixotropy is small at the examples 16-19 of a comparison whose thixotropy is less than three, and 26-29 although viscosity satisfies the range of this invention, in case a conductive paste is transferred from an intaglio to an imprint object, fragmentation of a paste occurs, and it is paint film surface roughness. Rz is getting worse.

[0086] moreover, the stacked type ceramic condenser obtained from the conductive paste of the example of a comparison -- fluctuation of electrostatic capacity -- it turns out that the variation in 3% or more and electrostatic capacity is accepted for counting, and accelerated aging is very short. Next, and (thickness of an

electrode layer) (electrostatic capacity, its fluctuation measurement of counting (C. V. value) and accelerated aging) evaluated about the item like [ paste / which was prepared using the binder resin shown in the following table 6 / conductive ] the above-mentioned example 1 (surface coarseness of a printing paint film).

(fragmentation of a paste)

Except having blended the example 19 binder resin (ethyl cellulose: polyvinyl-butyril (weight ratio) =1:1) 5 weight section, the nickel impalpable powder 75 weight section, and the solvent (butyl carbitol acetate) 20 weight section, the conductive paste was prepared like the example 1, the pattern for internal electrodes was formed like the example 1 using the conductive paste, and the stacked type ceramic condenser was produced. In addition, the viscosity of the above-mentioned conductive paste is 1780P poise, and thixotropy is 8.5.

Except having used the binder resin shown in examples 20-24, the example 36 of a comparison - the 42 following table 6, the conductive paste was prepared like the example 19, the pattern for internal electrodes was formed using those conductive pastes, and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0087] These assessment results are shown in the following table 6 with the viscosity and thixotropy of the compounding ratio of binder resin, and a conductive paste.

[0088]

[A table 6]

	バインダー樹脂			粘度 (poise)	チキ性	ペーストの分断の発生		塗膜表面粗さ Rz (μm)	電極層の厚み (μm)	静電容量 (μF)	容量の変動計数 (%)	加速寿命 (分)
	A	B	配合比 (A:B)			凹版	転写体					
比較例36	EC	PVB	3 : 1	2 3 8 0	14.4	有り	有り	0. 9 8	1. 2 1	0.108	4. 4	3 3
比較例37	EC	PVB	2 : 1	2 0 2 0	13.4	無し	有り	1. 0 2	1. 2 3	0.111	4. 1	3 1
実施例19	EC	PVB	1 : 1	1 7 8 0	10.8	無し	無し	0. 4 4	1. 4 5	0.202	2. 8	1 0 9
実施例20	EC	PVB	1 : 3	1 5 5 0	6.8	無し	無し	0. 4 3	1. 4 6	0.202	2. 6	1 0 4
実施例21	EC	PVB	1 : 6	1 2 5 0	3.9	無し	無し	0. 4 0	1. 4 5	0.205	2. 6	1 0 5
比較例38	EC	PVB	1 : 7	1 0 7 0	2.8	有り	無し	0. 8 5	1. 2 4	0.155	4. 2	4 7
比較例39	EC	PVB	1 : 8	9 8 0	2.5	有り	無し	0. 9 3	1. 1 5	0.135	4. 4	3 6
比較例40	EC	アクリル	3 : 1	2 3 7 0	2.2	有り	有り	1. 0 0	1. 0 5	0.105	4. 6	2 5
比較例41	EC	アクリル	2 : 1	2 2 0 0	2.5	有り	有り	1. 0 5	1. 0 3	0.125	4. 1	2 9
実施例22	EC	アクリル	1 : 1	1 9 5 0	4.5	無し	無し	0. 4 1	1. 4 4	0.201	2. 5	1 0 1
実施例23	EC	アクリル	1 : 4	1 2 6 0	6.7	無し	無し	0. 4 5	1. 4 5	0.202	2. 7	1 0 5
実施例24	EC	アクリル	1 : 6	9 0 0	8.5	無し	無し	0. 4 1	1. 4 4	0.200	2. 7	1 1 5
比較例42	EC	アクリル	1 : 8	7 2 0	10.5	有り	無し	0. 9 5	1. 2 2	0.111	3. 8	5 1

EC : エチルセルロース  
PVB : ポリビニルブチラール

When the resin (examples 19-24) which carried out amount combination of a polyvinyl butyral (butyral system resin) or the acrylic resin (acrylic resin) one to 6 times by the weight ratio to ethyl cellulose (cellulose type resin) as binder resin is used so that clearly from a table 6 the stacked type ceramic condenser with which fragmentation of a paste did not occur at all, but the paint film front face was dramatically smooth with the stacked type ceramic condenser, and was obtained -- setting -- fluctuation of electrostatic capacity -- the variation in capacity has little counting within 3%, and, moreover, a \*\*\*\*\* understands accelerated aging.

[0089]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, by forming the pattern for internal electrodes for stacked type ceramic condensers by intaglio offset printing using the conductive paste which has predetermined viscoelasticity (viscosity and thixotropy), transition of the conductive paste from an imprint object and an imprint object to [ from an intaglio ] a ceramic green sheet can be realized without generating fragmentation of a paste, and a paint film front face can form that it is also at a high precision about the pattern for internal electrodes of a very smooth thin film.

[0090] Therefore, the variation in electrostatic capacity decreases and the ceramic condenser of a high laminating with high small and large-capacity-ized dependability can be produced.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

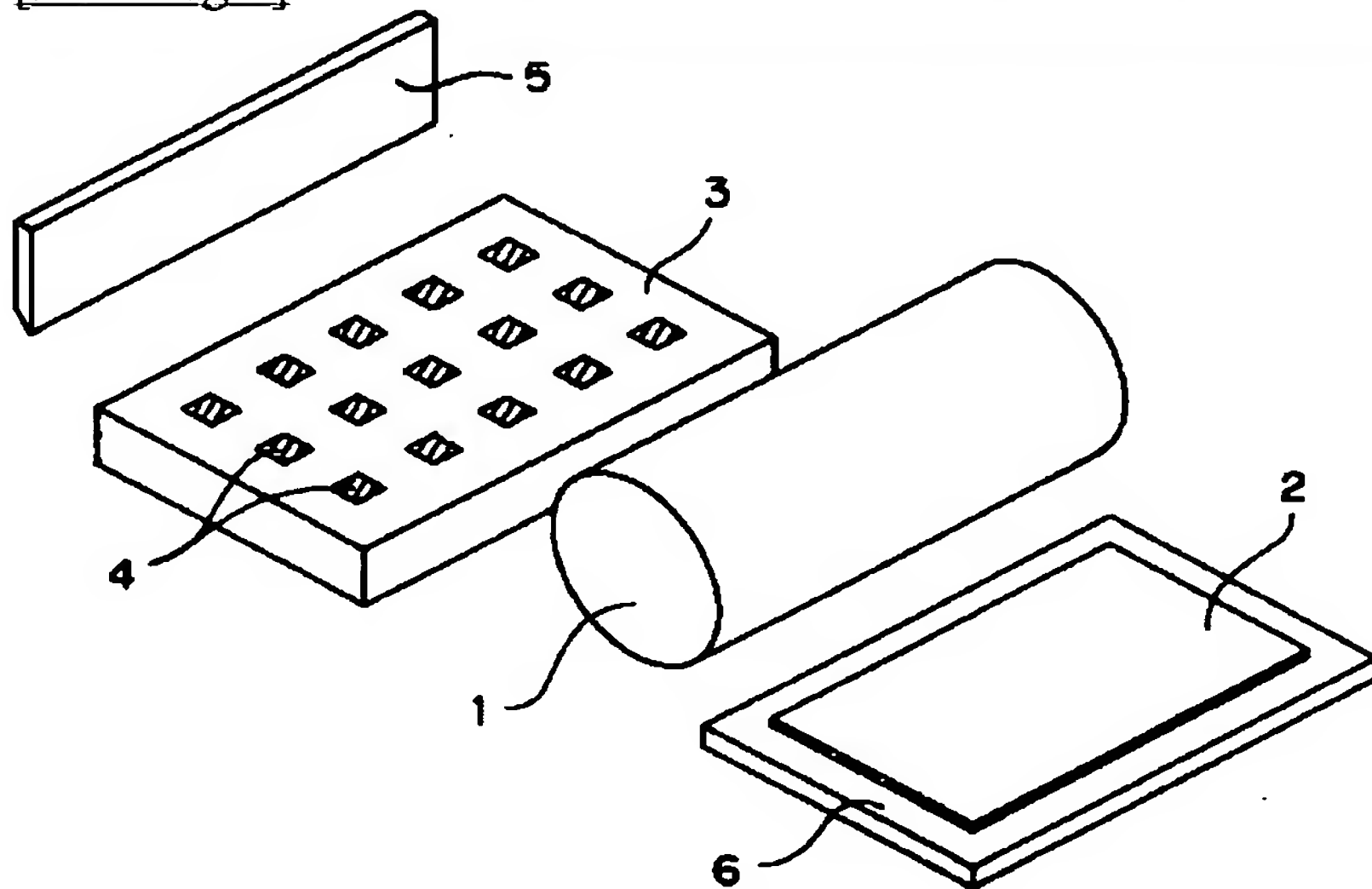
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

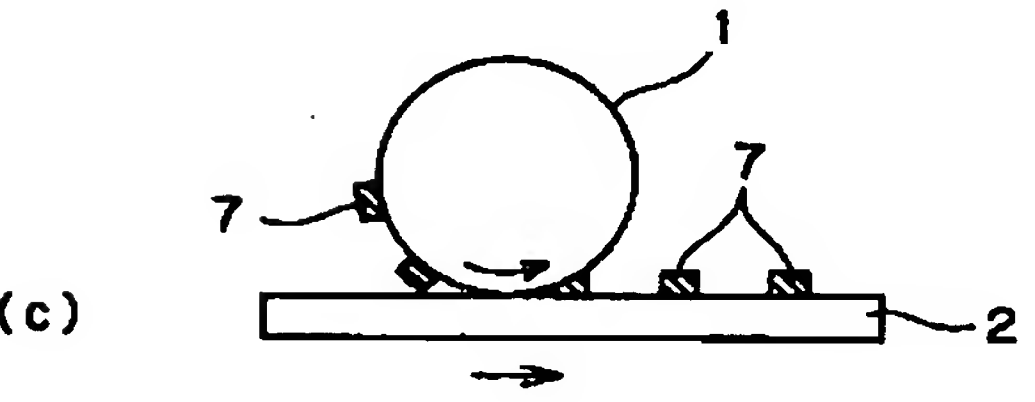
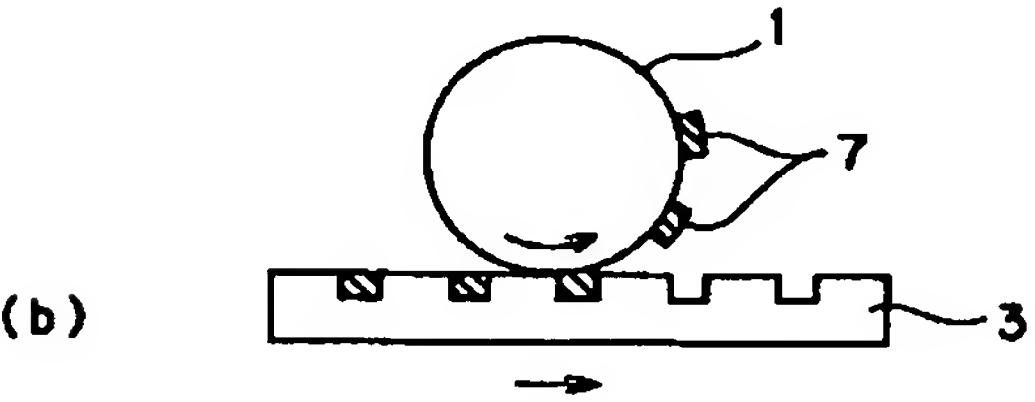
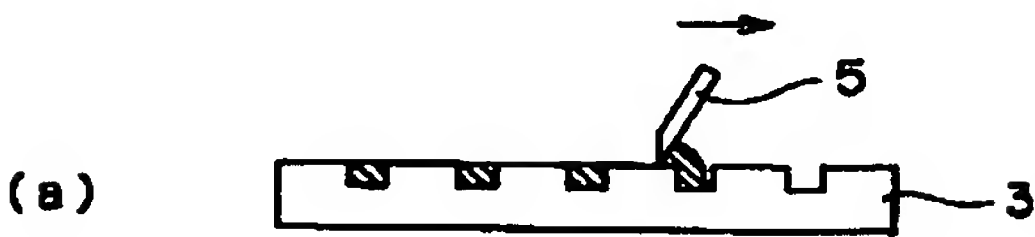
DRAWINGS

---

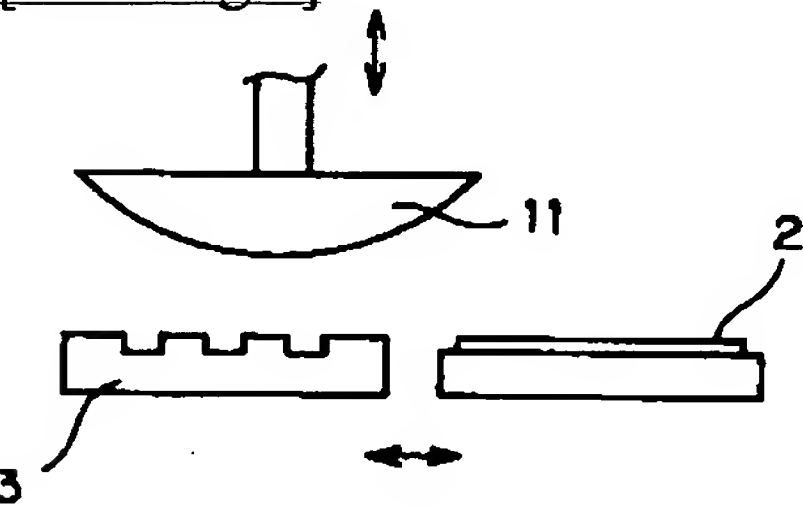
[Drawing 1]



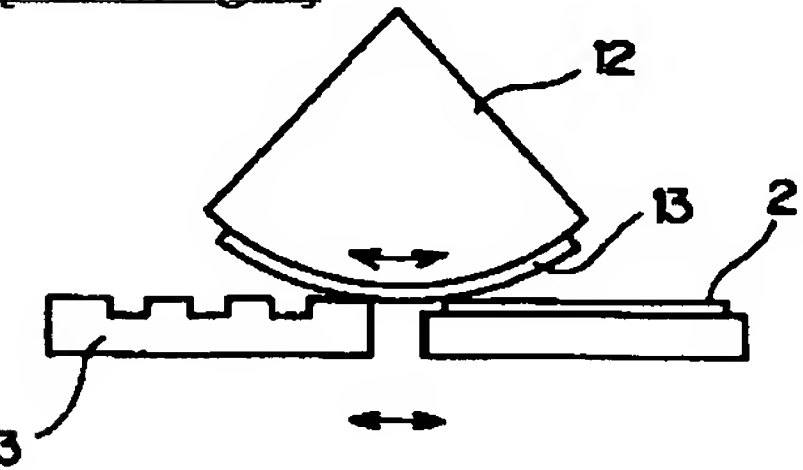
[Drawing 2]



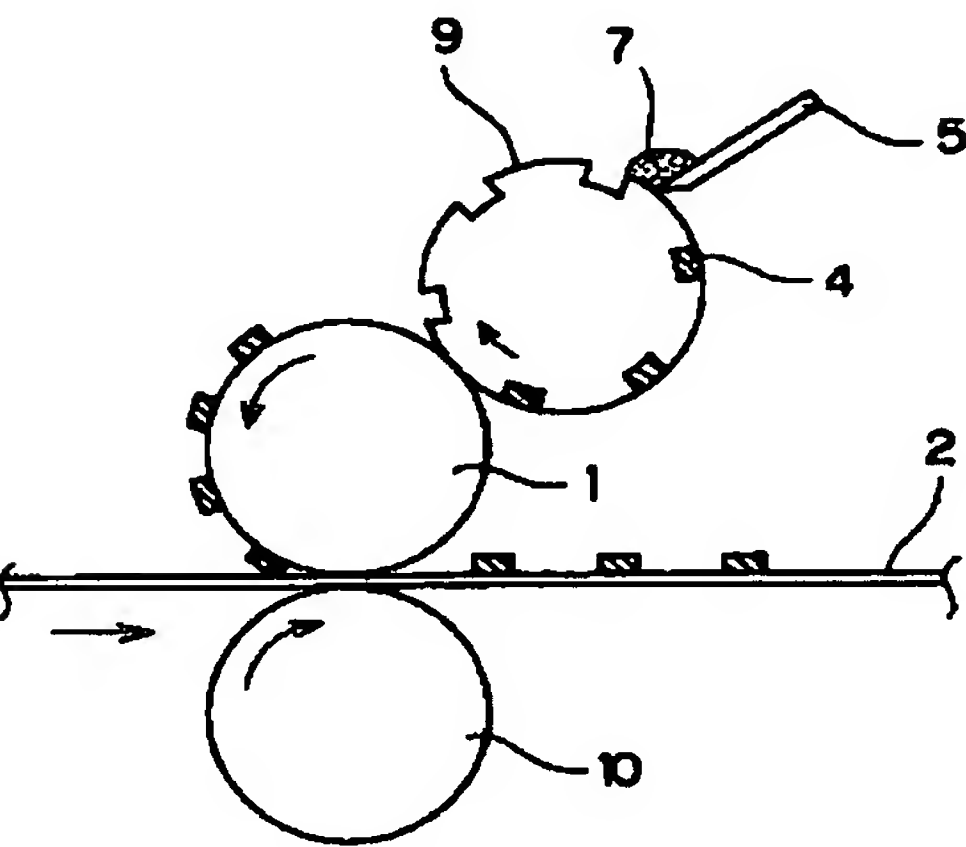
[Drawing 3]



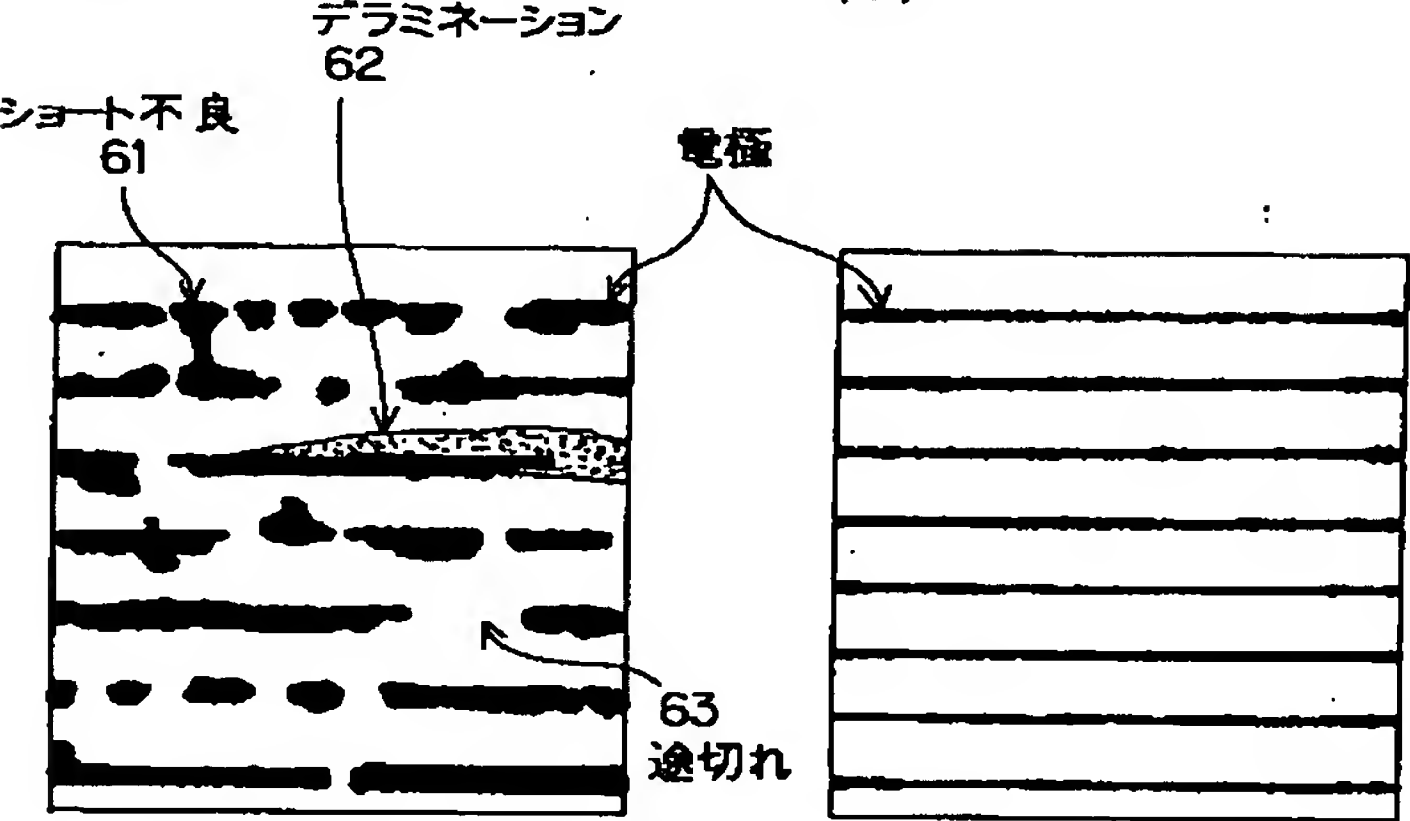
[Drawing 4]



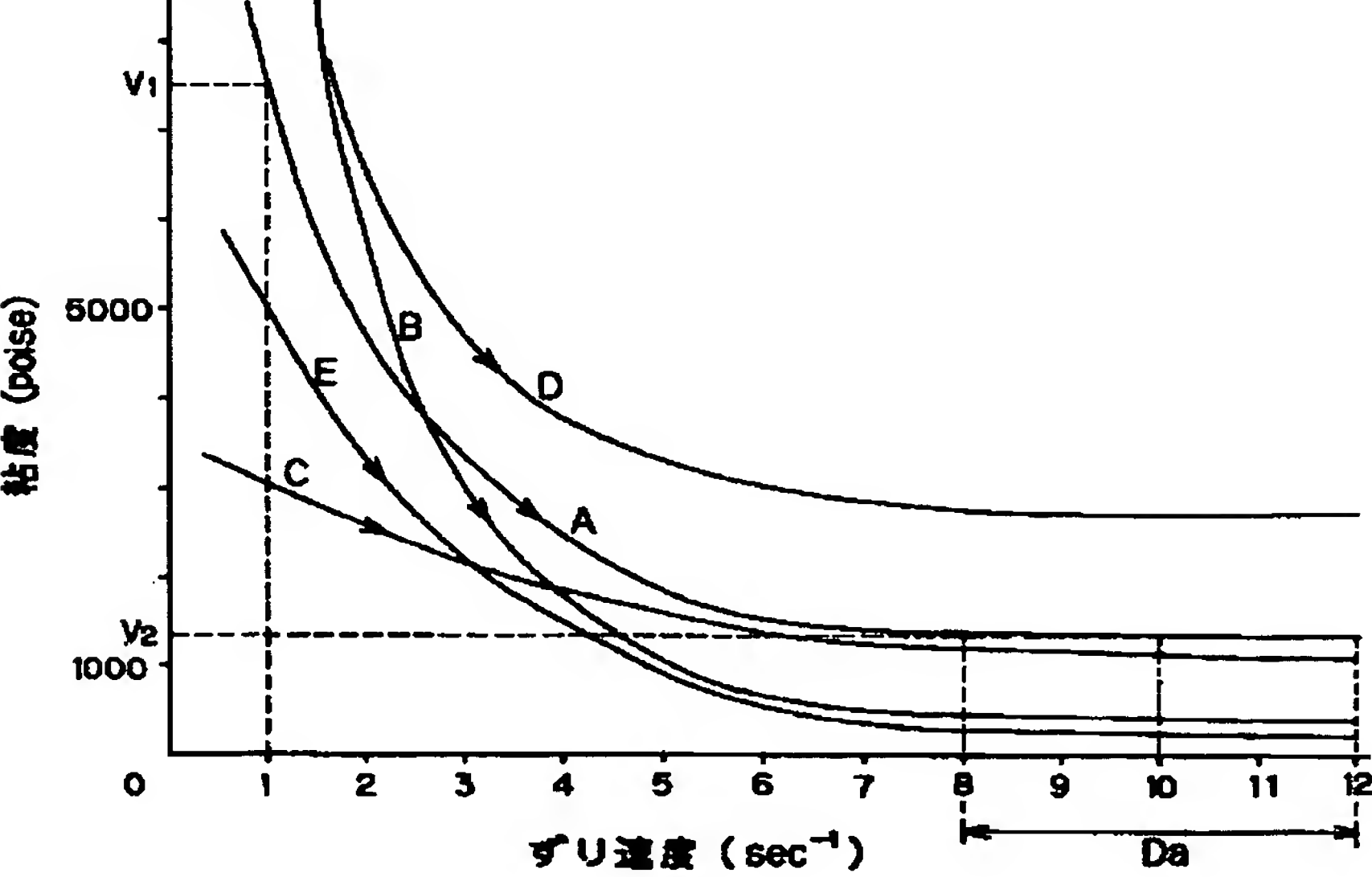
[Drawing 5]



[Drawing 6]  
(a)

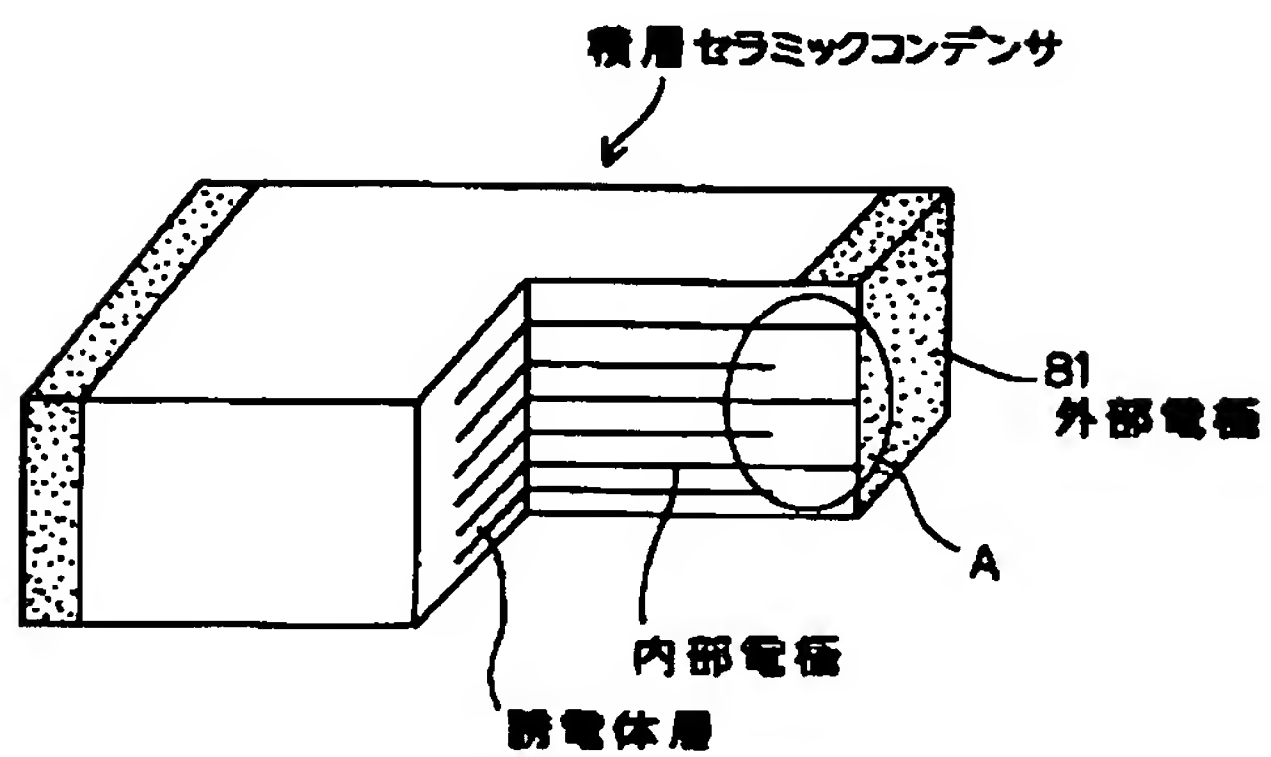


[Drawing 7]



[Drawing 8]





---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-76930  
(P2000-76930A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	A 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 6 1	H 0 1 G 4/12	3 6 1 5 E 0 8 2
4/30	3 1 1	4/30	3 1 1 D 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-247439

(22) 出願日 平成10年9月1日 (1998.9.1)

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 川崎 裕章

兵庫県明石市碓町2丁目6-7

(72) 発明者 近藤 康彦

兵庫県神戸市灘区高羽町3丁目6-2

(72) 発明者 松山 武彦

兵庫県神戸市東灘区向洋町中2丁目1番  
212-311

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペースト、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜の内部電極用パターンを印刷する上で、特に凹版から転写体への良好な転移を実現し得る、積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペーストを提供する。また、その導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 ずり速度を  $0\text{sec}^{-1}$  から  $12\text{sec}^{-1}$  まで等速的に変化させた際の、ずり速度が  $8\sim 12\text{sec}^{-1}$  の範囲での、ずり応力  $S$  とずり速度  $D$  との比  $S/D$  で表される粘度が  $800\sim 2300\text{poise}$  の範囲内で、かつずり速度  $1\text{sec}^{-1}$  のときの粘度  $v_1$  と、ずり速度  $10\text{sec}^{-1}$  のときの粘度  $v_2$  との比  $v_1/v_2$  で表されるチキソ性が  $3\sim 13$  の範囲内である、積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペースト。また、その導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷によって内部電極用パターンを印刷する工程を含む積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ずり速度を $0\text{ sec}^{-1}$ から $12\text{ sec}^{-1}$ まで等速的に変化させた際の、ずり速度が $8\sim 12\text{ sec}^{-1}$ の範囲での、ずり応力 $S$ とずり速度 $D$ との比 $S/D$ で表される粘度が $800\sim 2300\text{ poise}$ の範囲内で、かつずり速度 $1\text{ sec}^{-1}$ のときの粘度 $v_1$ と、ずり速度 $10\text{ sec}^{-1}$ のときの粘度 $v_2$ との比 $v_1/v_2$ で表されるチキソ性が $3\sim 13$ の範囲内であることを特徴とする、積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペースト。

【請求項2】バインダー樹脂として、ブチラール系樹脂Bまたはアクリル系樹脂Aとセルロース系樹脂Cとを重量比で（AまたはB/C＝） $1/1\sim 6/1$ の範囲になるように配合した混合樹脂を含有している、請求項1記載の積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペースト。

【請求項3】(1) セラミックグリーンシート上に、請求項1または2記載の導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷法によって内部電極用パターンを印刷する工程と、(2) 上記(1)の工程を繰り返して、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートが積層された積層体を形成する工程と、(3) 上記(2)の積層体を焼成する工程とを含むことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項4】前記積層体が、あらかじめ内部電極用パターンを印刷した複数枚のセラミックグリーンシートを積層することで形成される請求項3記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項5】前記積層体が、セラミックグリーンシートと内部電極用パターンとを交互に積層することで形成される請求項3記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペーストと、それを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、積層セラミックコンデンサをはじめとする積層セラミック部品は、金属粉とバインダー樹脂とを含む導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法によってセラミックグリーンシート上に内部電極用パターンを形成した後、当該セラミックグリーンシートを複数枚積層して焼成する、いわゆるシート積層法によって作製されている（特開平6-203628号公報など）。

【0003】また、上記セラミックグリーンシートは一般に、基板材料として要求される電氣的、熱的特性などに応じて、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、窒化アルミニウム（ $\text{AlN}$ ）、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）などの各種セラミッ

ク原料粉末に、有機性添加物および溶媒からなるバインダーを加えてセラミック泥しょうを調製し、当該セラミック泥しょうをドクターブレード法などにより帯状のキャリアフィルム上に連続塗布した後、乾燥して作製されている。

【0004】近年、積層セラミック部品に対する小型、大容量化の要求が厳しくなり、例えば積層セラミックコンデンサにおいては、この小型、大容量化を実現するために、誘電率の高い誘電材料を用いたり、あるいはセラミックグリーンシートの厚みを薄くして多層化することなどが行われている。ところが、上記積層セラミックコンデンサに対する小型、大容量化の要求はますます厳しくなり、誘電率の高い誘電材料の使用や、セラミックグリーンシートの薄層化だけではその要求に十分対応することができず、薄層化したセラミックグリーンシート上に形成する内部電極用パターンにおいても、印刷塗膜の厚みを薄膜化することが検討されている。

【0005】しかしながら、上記スクリーン印刷法を用いて薄膜の内部電極用パターンを印刷する場合には、導電性ペーストに多量のビヒクル（溶剤およびバインダー樹脂をいう）を添加して焼成時の硬化収縮率を大きくしなければならず、その結果、下記①～②のような問題が生じて、印刷塗膜の薄膜化に限界がある。

① 導電性ペースト中の金属粉末の含有量が少なくなるため、内部電極としての特性が損なわれたり、積層セラミックコンデンサの静電容量がばらついたりするおそれがある。

【0006】② 導電性ペースト中に含まれる溶剤によってセラミックグリーンシートが溶けてしまい（いわゆる、溶剤によるシートアタック）、積層セラミックコンデンサの特性が損なわれるおそれがある。

また上記①～②の問題点に加えて、スクリーン印刷法では、印刷時にスクリーン版が引き伸ばされるため、メッシュが伸縮し、印刷寸法や印刷位置に $\pm 20\mu\text{m}$ 程度のバラツキが生じるおそれがある。

【0007】そこで最近、スクリーン印刷法に代えて、オフセット印刷法（特開平9-237737号公報参照）やグラビア印刷法（特開平8-250370号公報参照）などの印刷法による内部電極用パターンの形成が検討されている。中でも、凹版オフセット印刷法は、印刷形状に優れ、かつ、内部電極としての特性を損なわずに（すなわち、使用する導電性ペースト中の金属粉末の含有量を減少させずに）薄膜の印刷塗膜を形成できることから、有効な印刷方法として期待される。

【0008】この凹版オフセット印刷法では、凹版の凹部に導電性ペーストを充填し、ついでこの導電性ペーストを転写体表面に一旦、転移させた後、セラミックグリーンシート上に転写する工程が採用されている。とくに、転写体表面をシリコーンゴムによって形成すると、当該転写体表面の導電性ペーストがセラミックグリーン



シートへ完全に転写するために、印刷パターンのエッジがシャープであるなど、印刷形状の良好な内部電極用パターンを形成することができる。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、凹版オフセット印刷方法に用いられる凹版は、通常ガラスや金属であって、当該凹版の表面自由エネルギーは40～60 dy n / cm程度と転写体のそれよりも大きくなるために、上記公報に開示の導電性ペーストを使用した場合には、凹版から転写体へ導電性ペーストを転移させる際に導電性ペーストが分裂して、その導電性ペーストの一部が凹版の凹部内に残存する現象（以下、ペーストの分断という）が生じるおそれがあった。

【0010】その結果、このペーストの分断が内部電極用パターンの塗膜表面の形状（平滑性や均一性など）に乱れ（凹凸）を引き起こし、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック部品においては、図6aに示すように、ショート不良61や、デラミネーション62、内部電極用パターンの途切れ63などの構造の欠陥が発生して、静電容量がばらついたり、加速寿命試験で寿命が短くなるなど信頼性や再現性が低下するといった問題が生じるおそれがあった。

【0011】本発明の目的は、上記問題点を解決し、薄膜の内部電極用パターンを印刷する上で、特に凹版から転写体への良好な転移を実現し得る、積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペーストを提供することである。また本発明の他の目的は、上記導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、内部電極用パターンを印刷する際に使用する導電性ペーストの流動特性（具体的には粘弾性）に着目し、かかる導電性ペーストの流動特性が、凹版からブランケットへの導電性ペーストの転移性に影響するのではないかと考え、引き続く研究を重ねたところ、驚くべきことに、導電性ペーストの粘度およびチキソ性を所定の範囲に設定すれば、凹版からブランケットへの導電性ペーストの良好な転移が実現でき（すなわち、ペーストの分断を防止でき）、塗膜表面が平滑な薄膜の内部電極用パターン、ひいては静電容量のばらつきが少なく、高い信頼性や再現性を有する、小型、薄型、大容量化した高積層のセラミックコンデンサを製造することができるという事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペーストは、ずり速度を0 s e c<sup>-1</sup>から12 s e c<sup>-1</sup>まで等速的に変化させた際の、ずり速度が8～12 s e c<sup>-1</sup>の範囲での、ずり応力Sとずり速度Dとの比S / Dで表される粘度が800～230

0 p o i s eの範囲内で、かつずり速度1 s e c<sup>-1</sup>のときの粘度 $v_1$ と、ずり速度10 s e c<sup>-1</sup>のときの粘度 $v_2$ との比 $v_1 / v_2$ で表されるチキソ性が3～13の範囲内であることを特徴とする。

【0014】本発明の積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペースト（以下、単に導電性ペーストという）は、ドクターブレード等で凹版凹部に導電性ペーストを充填する際は、当該導電性ペーストにせん断力が働いてずり速度が大きくなり、粘度が低下するため、凹版の凹部への充填を容易にすることができる。また、凹版の凹部内および転写体上では、上記導電性ペーストにせん断力が働かないために（すなわち、ずり速度が小さくなる）粘度が高くなり、導電性ペーストの内部凝集力が高まって、凹版から転写体、および転写体からセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転移を、ペーストの分断を発生せずに行うことができる。

【0015】よって、上記導電性ペーストを凹版オフセット印刷法を用いてセラミックグリーンシート上にパターン印刷すれば、印刷形状（とくに印刷塗膜の表面粗さ）が良好で、かつ薄膜の内部電極用パターンを高精度でもって形成することができ、ひいては積層セラミックコンデンサの電気的特性の信頼性などが向上する。上記所定のチキソ性および粘度を有する導電性ペーストを調製するには、例えばバインダー樹脂として、ブチラール系樹脂Bまたはアクリル系樹脂Aとセルロース系樹脂Cとを重量比で（AまたはB / C＝）1 / 1～6 / 1の範囲になるように配合した混合樹脂を使用すればよい。かかる樹脂においてセルロース系樹脂は、導電性ペーストに適度なチキソ性を付与している。

【0016】本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、(1) セラミックグリーンシート上に、上記所定の粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷法によって内部電極用パターンを印刷する工程と、(2) 上記(1)の工程を繰り返して、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートが積層された積層体を形成する工程と、(3) 上記(2)の積層体を焼成する工程とを含むことを特徴とする。

【0017】本発明の製造方法によれば、内部電極用パターンを凹版オフセット印刷法によって形成するので、従来のスクリーン印刷法を用いた場合に比べて、薄膜の印刷が可能であるとともに、塗膜厚みの調節が容易で、しかもパターンの形状および印刷位置の精度に優れた内部電極用パターンを形成することができる。また上記凹版オフセット印刷法には、前述した特定の導電性ペーストを使用するので、凹版から転写体、転写体からセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転移をペーストの分断を発生することなく良好に実現し、塗膜表面が平滑な内部電極用パターンを形成することができる。

【0018】従って、図6bに示すように、塗膜表面が

平滑な薄膜の内部電極用パターンを積層化することができるので、誘電体層においてショート不良などの構造欠陥が発生せず、信頼性が高く、かつ小型化、薄型化、大容量化した、高積層の積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック部品を作製することができる。なお、上記特開平9-237737号公報には、導電性ペーストのバインダー樹脂としてセルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ブチラール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂などを単独または複数で用いてもよいと記載しているが、これらの樹脂を複数で用いるにあたり、具体的な樹脂の組み合わせや、その配合比については何ら開示されていない。もちろん、導電性ペーストの粘度およびチキソ性については示唆も教示もされていない。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の導電性ペーストについて説明する。

（導電性ペースト）本発明の導電性ペーストに使用される金属粉末としては、例えば銅粉末、銀粉末、銅粉末表面を銀で被覆した粉末、金粉末、白金粉末、パラジウム粉末、鉄粉末、ニッケル粉末またはこれらの合金の粉末などがあげられ、これらは単独であるいは組み合わせて使用される。

【0020】上記金属粉末の形状としては、例えば球状、鱗片状などがあげられるが、得られる導電性ペーストの粘弾性を考慮すると、球状のものが好適である。また、上記金属粉末の平均粒子径は、数 $\mu\text{m}$ ～サブミクロンであるのがよい。但し、得られる導電性ペーストの粘弾性を考慮すると、その平均粒子径は0.1～0.5 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0021】また本発明では、導電性ペーストにおける金属粉末の分散性を向上させるため、上記金属粉末をシランカップリング剤などのカップリング剤を用いて表面を高分子有機質に改質したものが好適に使用される。さらに本発明では、セラミックグリーンシートとの密着性を高めるために、共材としてセラミックグリーンシートと同様の金属粉末（アルミニウム系金属やチタンなど）を所望量導電性ペースト中に添加してもよい。

【0022】上記金属粉末の使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して500～2000重量部、好ましくは700～1300重量部であるのがよい。金属粉末の使用量が上記範囲を下回ると、薄膜の内部電極用パターンを形成した場合に、十分な静電容量が得られないなどの、積層セラミックコンデンサの電気的特性が損なわれるおそれがある。

【0023】逆に、金属粉末の使用量が上記範囲を上回ると、導電性ペースト中のバインダー樹脂の使用割合が少なくなり、導電性ペーストの内部凝集力が弱くなってペーストの分断が発生したり、あるいは転写体への転移性が非常に劣るおそれがある。上記導電性ペーストにおける金属粉末の凝集や分散不良は、内部電極間の短絡の

発生を引き起こす場合がある。そこで、上記金属粉末をペースト中で十分に分散させるため、バインダー樹脂や分散剤などを配合すればよい。

【0024】上記分散剤としては、導電性ペーストの調製に通常使用される種々の界面活性剤があげられる。中でも、導電性ペーストの安定化を図るという点から高分子界面活性剤を使用するのが好ましい。上記バインダー樹脂としては、例えばセルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニール系樹脂、ブチラール系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂などがあげられ、これらは単独または組み合わせて使用される。

【0025】但し、積層セラミックコンデンサを製造する場合には、セラミックグリーンシートと導電性ペーストからなる内部電極用パターンとを同時焼成するのが一般的であるから、脱バインダー性に優れた樹脂を適宜選択して使用するのがよい。また、上記の樹脂の中でも、セルロース系樹脂は、導電性ペーストに適度なチキソ性を付与することができるので、当該セルロース系樹脂を適量配合した混合樹脂をバインダー樹脂として使用するのが好ましい。

【0026】具体的に説明すると、脱バインダー性に優れ、かつ適度なチキソ性を有する導電性ペーストの調製に用いられるバインダー樹脂としては、例えばブチラール系樹脂Bまたはアクリル系樹脂Aとセルロース系樹脂Cとを重量比で（AまたはB/C＝）1/1～6/1の範囲になるように配合した混合樹脂があげられる。なお、上記ブチラール系樹脂としては、ビニルブチラール、酢酸ビニルおよびビニルアルコールの共重合体であるポリビニルブチラールが例示される。

【0027】またアクリル系樹脂としては、アクリル酸およびそのエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸およびそのエステルなどの重合体および共重合体が例示される。上記セルロース系樹脂としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、硝酸セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどがあげられる。これらは単独または2種以上組み合わせて使用される。

【0028】上記バインダー樹脂の使用量は、導電性ペースト全量に対して3～15重量%、好ましくは5～9重量%であるのがよい。バインダー樹脂の使用量が上記範囲を下回ると、バインダーとしての特性を満足せず、導電性ペーストの内部凝集力が弱くなるおそれがある。逆に、バインダー樹脂の使用量が上記範囲を上回ると、前述した所定の粘度範囲に調整するために溶剤を多量に



使用しなければならず、導電性ペースト中の金属粉末の使用割合が少なくなるため、薄膜の内部電極用パターンを形成した場合に、積層セラミックコンデンサとしての特性を満足しないおそれがある。

【0029】また、本発明の導電性ペーストに使用する溶剤としては、前述のバインダー樹脂や分散剤などと相溶するものであれば特に制限はないが、沸点が $150^{\circ}\text{C}$ 以上のものが好適である。溶剤の沸点が上記範囲を満足しない場合には、印刷時において溶剤が揮発しやすく、導電性ペーストが経時変化を起こし、印刷特性が悪くなるおそれがある。

【0030】上記溶剤を具体的に説明すると、例えばヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、セリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール等のアルコール；エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のアルキルエーテルなどがあげられ、印刷適正や作業性等を考慮して適宜選択して使用される。

【0031】なお、溶剤として高級アルコールを使用する場合には、ペーストの乾燥性や流動性に劣るおそれがあるため、これらよりも乾燥性が良好なブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどを併用すればよい。上記溶剤は、得られる導電性ペーストの粘度およびチキソ性が所定の範囲内になるように使用すればよい。

【0032】具体的に説明すると、例えば導電性ペーストのバインダー樹脂として、ブチラール系樹脂Bまたはアクリル系樹脂Aとセルロース系樹脂Cとを重量比で（AまたはB/C＝） $1/1 \sim 6/1$ の範囲になるように配合した混合樹脂を使用した場合には、当該混合樹脂100重量部に対して100～500重量部、好ましくは200～300重量部の溶剤を添加するのがよい。

【0033】本発明の導電性ペーストは、上述の金属粉末、ビヒクル（バインダー樹脂および溶剤）の他に、必要に応じて可塑剤、静電気防止剤、消泡剤、酸化防止剤、滑剤、硬化剤などの助剤を適宜配合し、3本ロール、ニーダー等の混合機を用いて混練・分散して調製される。斯くして調製される導電性ペーストは、ずり速度を $0 \text{ sec}^{-1}$ から $12 \text{ sec}^{-1}$ まで等速的に変化させた際の、ずり速度が $8 \sim 12 \text{ sec}^{-1}$ の範囲での、ずり応力Sとずり速度Dとの比 $S/D$ で表される粘度が $800 \sim 2300 \text{ poise}$ の範囲内であって、かつずり速度 $1 \text{ sec}^{-1}$ のときの粘度 $v_1$ と、ずり速度 $10 \text{ sec}^{-1}$

のときの粘度 $v_2$ との比 $v_1/v_2$ で表されるチキソ性が $3 \sim 13$ の範囲内である。

【0034】ここで、本発明の導電性ペーストの流動特性（粘弾性）について図7を用いて説明する。本発明の導電性ペーストは、ずり速度を $0 \text{ sec}^{-1}$ から $12 \text{ sec}^{-1}$ へ等速的に変化させることによって流動性が増し、粘度は次第に低下して図7中の実線Aに示すようなループを描く。このような現象はチキソトロピー性といわれるものである。

【0035】図7中の実線Aと同様に、図7中の実線B～Eもチキソトロピー性を有する導電性ペーストであるが、実線Bの流動特性を示す導電性ペーストの場合には、ずり速度が $1 \text{ sec}^{-1}$ ときの粘度と、ずり速度が $10 \text{ sec}^{-1}$ ときの粘度との比で表されるチキソ性が13より大きいために、導電性ペーストの調製が困難になるだけではなく、凹版の凹部内にドクターブレード等で導電性ペーストを充填する際に、当該ペーストにせん断力が働くまでの初期段階で粘度が高くなり、凹版の凹部内への導電性ペーストの充填が困難（以下、ペーストの充填不良という）になるおそれがある。

【0036】実線Cの流動特性を示す導電性ペーストの場合には、上記実線Bの導電性ペーストとは逆にチキソ性が3より小さいために、凹版から転写体への転移時（すなわち、導電性ペーストにせん断力が働かない状態）にペーストの分断が発生するおそれがある。また、実線Dの流動特性を示す導電性ペーストの場合には、ずり速度が $8 \sim 12 \text{ sec}^{-1}$ （図7中の $D_a$ ）のときの粘度が $800 \sim 2300 \text{ poise}$ より高いために、上記チキソ性を小さくしないと凹版の凹部内に導電性ペーストを良好に充填できなくなるおそれがあったり、凹版から転写体に導電性ペーストを転移させる際にペーストの分断が発生してしまったり、凹版から転写体への転移性が非常に劣ったりするおそれがある。

【0037】実線Eの流動特性を示す導電性ペーストの場合には、上記実線Dの導電性ペーストとは逆に、ずり速度が $8 \sim 12 \text{ sec}^{-1}$ （図7中の $D_a$ ）のときの粘度が $800 \sim 2300 \text{ poise}$ より低いために、導電性ペーストに適度なチキソ性を付与させても凹版から転写体への転移時にペーストの分断が発生するおそれがある。また、実線Eの流動特性を示す導電性ペーストは、当該導電性ペースト中の溶剤量が多くなるために、溶剤によるシートアタックが発生したり、導電性ペーストの内部凝集力が弱くなるおそれがある。

【0038】一方、本発明の導電性ペーストは、適度な粘度（図7中の $D_a$ における粘度が $800 \sim 2300 \text{ poise}$ ）およびチキソ性（図7中の粘度 $v_1$ と $v_2$ との比が $3 \sim 13$ ）を有することから、上記実線B～Eの導電性ペーストにみられた問題を生じることとはなく、ドクターブレード等で凹版の凹部内に十分に充填することが可能であるとともに、凹版から転写体、および転写体



からセラミックグリーンシートへ転移する際に、ペーストの分断を防止することができる。

【0039】なお、流体の流動特性を示す用語として、上記チキソトロピック性のほかにニュートニアン流動性があげられる。このニュートニアン流動性とは、ずり速度を変化させても流動性が変化せず、粘度が一定である流動性を示し、水やアルコールなどの流体にみられる現象である。かかるニュートニアン流動性を有する導電性ペーストを使用した場合には、上記チキソトロピック性を有する導電性ペーストと違って、凹版の凹部への導電性ペーストの充填の際と、転写体上での導電性ペーストの粘度が一定であるため、ペーストの充填不良やペーストの分断が発生するおそれがある。

【0040】次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。上記積層セラミックコンデンサは、(1)セラミックグリーンシート上に、上述の導電性ペーストを用いて、凹版オフセット印刷法によって内部電極用パターンを印刷する工程と、(2)上記(1)の工程を繰り返して、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートが積層された積層体を形成する工程と、(3)上記(2)の積層体を焼成する工程とを採用することにより、作製される。

【0041】まず、上記(1)の内部電極用パターンの印刷工程に使用される種々の部材について説明する。

(転写体) 本発明に用いられる転写体としては、凹版の凹部からの導電性ペーストの受理性に優れ、かつセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転写性に優れたものを使用するのが、表面が平滑な薄膜の塗膜を高い精度で再現できるという点から好ましい。

【0042】かかる転写体としては、例えば表面ゴム層がシリコーンゴムからなるものが好適に使用される。このシリコーンゴムとしては、ミラブル型、室温硬化型(RTV)型、電子線硬化型等の種々のシリコーンゴムが使用される。中でも、室温硬化型の付加型シリコーンゴムは、硬化の際に副生成物を全く発生せずに、薄膜の印刷塗膜を高い精度で再現することができるので、好適に使用される。

【0043】これらのシリコーンゴムからなる表面ゴム層は、表面が平滑であるのが好ましく、具体的には表面粗さが10点平均粗さで $0.5\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。またシリコーンゴムの硬度(JIS-A)は、20~80度であるのが好ましく、より好ましくは40~70度である。シリコーンゴムの硬度をかかる範囲に調整するために、シリコーンオイルやシリコーンゲル等を適宜配合してもよい。

【0044】上記ブランケットの支持体としては表面が平坦なものであればよく、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエステル、ポリカーボネイト(PC)等のプラスチ

ックや、アルミニウム、ステンレス等の金属板などを使用することができる。また上記転写体は、表面ゴム層と支持体との間に多孔質層を形成していてもよい。

【0045】本発明で使用する転写体の形状としては、シート状のブランケットを円筒状の胴(ローラ)に巻き付けたもの、ローラ状のものなどがあげられる。また、印刷時にずれの生じないものであれば、パット印刷等に用いられる曲面状の弾性体や、その弾性体にシート状のブランケットを取り付けたものであってもよい。

(凹版) 本発明に使用される凹版としては、例えば基板の表面に内部電極用パターンに対応した凹部を形成した、平板状のものや、平板状のものを巻き付けたもの、円筒状のもの、あるいは円柱状のものがあげられる。

【0046】上記基板としては、例えばソーダライムガラス、ノンアルカリガラス、石英、低アルカリガラス、低膨張ガラス等のガラス板のほか、フッ素樹脂、ポリカーボネイト(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエステル、ポリメタクリル樹脂等の樹脂板、ステンレス、銅、低膨張合金アンバー等の金属板が使用可能である。中でも、パターンのエッジ形状を非常にシャープに形成することが可能な、ソーダライムガラス等のガラス板を用いるのが特に好ましい。

【0047】凹版の凹部は、従来どおり、フォトリソグラフィ法、エッチング法、電鍍法などによって形成することができる。上記凹版の凹部の深さは、内部電極用パターンの厚みが乾燥後の厚さで通常 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 程度となるように、前記凹部の深さを $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3\sim 7\mu\text{m}$ の範囲に設定される。

【0048】また、凹版の種類に応じて、導電性ペーストをかき取るドクターブレードを凹版に有していてもよい。その際ブレード刃としては、例えばステンレスなどの金属や、ゴム、樹脂、セラミックなどが用いられる。

(セラミックグリーンシート) 本発明で使用するセラミックグリーンシートは、例えばアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )等の各種セラミック原料粉末に、有機性添加物および溶媒からなるバインダーを加えてセラミック泥しょうを調製し、ついで、このセラミック泥しょうを、引き上げ法、ドクターブレード法、リバースロールコータ法、グラビアコータ法などの従来公知の方法によって帯状のキャリアフィルム上に連続塗布した後、乾燥して作製される。

【0049】そのセラミックグリーンシートの形状としては、ロールに巻かれた長尺のものや、所定の長さ切断された短冊状のものなどがあげられる。また本発明では、スクリーン印刷法、グラビア印刷法などの印刷法によってキャリアフィルム上に所定のサイズに印刷して作製したセラミックグリーンシートであってもよい。

【0050】本発明の製造方法によって積層セラミック

コンデンサを製造する場合には、ドクターブレード法などによって予め作製している既製のセラミックグリーンシートを使用してもよいし、内部電極用パターンを印刷する際に、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、スプレーコート、カーテンコートなどで随時作製したものを使用してもよい。

【0051】上記セラミックグリーンシートの厚みは、積層セラミック部品の小型化、大容量化という理由から薄ければ薄いほど好ましいが、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。本発明において、この薄層のセラミックグリーンシートの表面に薄膜の内部電極用パターンを形成し、このパターン上にセラミックグリーンシートを積層し、上記内部電極用パターンとセラミックグリーンシートとの積層工程を交互に繰り返して積層セラミックコンデンサを作製する場合には、その誘電体層（具体的にはセラミックグリーンシート）の厚みを薄くできるため、従来よりも高積層化（多層化）でき、大容量化を実現できるという利点を有する。

【0052】次に、上記の各部材を用いて（1）の内部電極用パターンを印刷する工程を図面を用いて説明する。上記（1）の内部電極用パターンを印刷する工程は、例えば図1に示す凹版オフセット印刷機によって、図2（a）～（c）に示す工程を経て凹版から転写体へ、転写体からセラミックグリーンシート上へ導電性ペーストが転写されることにより行われる。

【0053】なお、図1に示す凹版オフセット印刷機は、平板状の凹版を用いたオフセット印刷機の一例を示すもので、図中の符号1はローラにシート状にブランケットを巻き付けた転写体（あるいはローラ状の転写体であってもよい）、符号2はセラミックグリーンシート、符号3は凹版、符号4は凹版の凹部、符号5はドクターブレード、符号6はセラミックグリーンシートの支持体である。

【0054】図2（a）に示すように、まず、凹版3の凹部4に必要な量の導電性ペーストをドクターブレード5を用いて充填する。この導電性ペーストの充填は、予め凹版3の凹部4に十分な導電性ペーストを供給しておき、ドクターブレードによって余分な導電性ペーストを掻き取るようにすればよい。次に、図2（b）に示すように、転写体1を凹版3に所定の圧力で押しつけながら回転させ、凹版の凹部4内の導電性ペースト7をペーストの分断を発生させることなく、転写体1の周りに転移させる。

【0055】その際、上記転写体1は凹版3に通常 $0.1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $1\sim 2\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で押圧されているのがよい。そして、図2（c）に示すように、転写体1をセラミックグリーンシート2に所定の圧力で押しつけながら回転させ、転写体1の周りに転移させた導電性ペースト7を分断させることなく完全に、セラミックグリーンシート2上に転写させる。

【0056】上記転写体1はセラミックグリーンシート2に通常 $0.1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $1\sim 2\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で押圧されていればよい。また本発明では、平板状の凹版を用いた印刷法において、図1および2に示す転写体1に代えて、図3に示すようにパット印刷などに用いられる曲面状の弾性体11を用いたものや、図4に示すように大きな曲率をもつ転写体12にシート状のブランケット13を取り付けたものを用いてもよい。

【0057】次に、円柱状の凹版を用いたオフセット印刷機によって、セラミックグリーンシート2上に導電性ペーストを用いて内部電極用パターンを印刷する工程を図5を用いて説明する。なお、この円柱状の凹版を用いたオフセット印刷機は、円柱状の凹版9の近傍には、この円柱状の凹版9と当接可能なようにローラからなる転写体1が配置されており、この転写体1の近傍にはセラミックグリーンシート2が配置されている。また上記円柱状の凹版9には凹部に導電性ペーストを充填するブレード5が設けられており、このブレード5はペースト溜を有している。

【0058】この図に示すように、まず、ドクターブレード5を設置した円柱状の凹版9の凹部4内に導電性ペースト7を充填する。凹版9からの転写体1への転移工程、および転写体1の表面からセラミックグリーンシート2への転写工程における印圧としては、とくに限定されないが、通常 $0.1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度で印刷すればよい。

【0059】凹版9から転写体1への導電性ペーストの転移速度は、転写体1の導電性ペーストの受理性を高めるという観点から、通常 $50\sim 200\text{mm}/\text{s}$ 前後に設定されるのがよい。また、転写体1からセラミックグリーンシート2への導電性ペーストの転写速度は、通常 $50\sim 200\text{mm}/\text{s}$ 前後の範囲に設定されるのがよい。

【0060】かかる条件により、凹版の凹部4に充填された導電性ペースト7は、ペーストの分断を発生することなく転写体1に転移し、続いて転写体1からセラミックグリーンシート2に良好に転写される。なお、図5中の符号10は厚胴であり、導電性ペースト7の転写体1からセラミックグリーンシート2への転写時の圧力を調節するためのものである。

【0061】上記（1）の工程によって形成される内部電極用パターンの厚みは、積層セラミックコンデンサの小型化や、高い信頼性を得るために、通常 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であるのが望ましい。なお、セラミックグリーンシート上に内部電極用パターンを形成する印刷法としては、上述の方法に限定されるものではなく、凹版凹部に充填した導電性ペーストを一旦、転写体表面に転移させた後、当該転写体表面に転移した導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に転写させる凹版オフセット印刷法におい

て、前記導電性ペーストとして、その粘度が800～2300 poiseで、かつチキソ性が3～13であるペーストを使用することにより、凹版から転写体、転写体からセラミックグリーンシートへ導電性ペーストが転写される際にペーストの分断が発生しない印刷法であればよい。

【0062】次に、上記(2)の積層体を形成する工程について説明する。本発明の製造方法において、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成するには、(A)セラミックグリーンシート上に、導電性ペーストを用いて上記

(1)の工程によって内部電極用パターンを印刷する工程と、その内部電極用パターン上にセラミックグリーンシートを形成する工程とを複数回繰り返して、セラミックグリーンシート、内部電極用パターン、セラミックグリーンシートという順に重ねる方法や、(B)ロールに巻かれた長尺のセラミックグリーンシートを準備し、そのセラミックグリーンシート上に導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷法(上記(1)の工程の繰り返し)によって内部電極用パターンを等ピッチで印刷し、ついでその内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートを切断して、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートを作製した後、これら複数枚のセラミックグリーンシートを順に重ねる方法などがあげられる。

【0063】その際、複数枚の、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートは、図8中のAに示すように、それぞれ個々に内部電極用パターンの引き出されている側が互い違いになるように重ねられる。この重ね方によって、積層体の一端が外部電極の陽極と、もう一端が外部電極の陰極と電氣的に接続することができる。

【0064】本発明の積層体は、薄膜の内部電極用パターンおよび薄層のセラミックグリーンシートによって構成されるので、従来の積層セラミックコンデンサよりも薄く(すなわち、小型、薄型化)できる。すなわち、従来の積層セラミックコンデンサと同じ厚みで多層化することができる。従って、小型、大容量化した高積層の積層セラミックコンデンサを作製することができる。

【0065】次に、上記(3)の積層体の焼成工程について説明する。前記形成した積層体の焼成は、大気中または窒素雰囲気中、500～800℃でバインダー樹脂を燃焼させた後、大気中または還元雰囲気中、1000～1800℃にて焼成し、さらに600～900℃で熱処理することにより行われる。その際、導電性ペーストの金属粉末として還元性を有する金属粉末(パラジウム粉末、銅粉末など)を用いる場合には、上記焼成を必ずしも窒素雰囲気中や還元雰囲気中にて行う必要はないが、還元性を有しない金属粉末(例えばニッケル粉末など)を用いる場合には、窒素雰囲気中や還元雰囲気中に

て焼成するのが好ましい。

【0066】ついで、この焼成によって得られた積層体は、上記図8に示すように、その各端面に、たとえばインジウム-ガリウムのペーストを塗布して、内部電極層と電氣的に接続した外部電極81を形成することにより、積層セラミックコンデンサを構成する。

【0067】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。後述の実施例および比較例において使用する凹版、転写体、セラミックグリーンシートは次の通りである。

(凹版)ソーダライムガラス基板全面に、クロム(Cr)を蒸着した後、所定のパターンをレーザーを用いて描画した。ついで、慣用のエッチング処理を行い、深さ6μmのガラス製凹版を作製した。なお、この凹版の表面自由エネルギーは45 dyn/cmである。

(転写体)円筒状のブラン胴にシート状のブランケットを装着したものである。ブランケットは、厚み0.35mmのポリエチレンテレフタレート製の支持体上に、厚み0.55mmの室温硬化型の付加型シリコンゴム

(硬度JIS-Aで60度、表面粗さ0.2μm)の層を形成したものを使用した。

(セラミックグリーンシート)合成樹脂よりなる帯状のキャリアフィルム上に、BaTiO<sub>3</sub> 97.5モル%、CaZrO<sub>3</sub> 2.0モル%、MnO 0.5モル%配合したセラミック原料粉末100モル部に対して、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5モル部を添加し、得られた混合物全量に対してバインダーとしてブチラル樹脂5.4重量%を加えてセラミック泥しょうを調製し、ついで、このセラミック泥しょうをドクターブレード法により塗布し、乾燥させることにより、厚み7.5μmの帯状セラミックグリーンシートを作製した。そして、このセラミックグリーンシートを100mm×100mmのサイズに打ち抜いたものを使用した。

実施例1

(導電性ペーストの調製)バインダー樹脂(エチルセルロース:ポリビニルブチラル(重量比)=1:2)100重量部およびニッケル微粉末1000重量部に、溶剤としてブチルカルビトールアセテートを粘度830 poise、かつチキソ性が10.8となるように配合し、3本ロールを用いて均一に分散させてペーストを調製した。

【0068】なお、上記導電性ペーストの粘度(poise)は、レオロジ製の粘弾性測定装置「MR-500」を用いて、下記の測定条件から算出した、ずり速度が10 sec<sup>-1</sup>のときの測定値である。

測定条件:コーン径20mm、コーン角5 degのコーンプレートを用い、最大回転数10 rpm、測定時間50秒で等速的に回転を昇降させてコーンに働くトルクを検出した。



【0069】またチキソ性とは、ずり速度  $1 \text{ sec}^{-1}$  のときの粘度  $v_1$  と、ずり速度  $10 \text{ sec}^{-1}$  のときの粘度  $v_2$  との比  $v_1 / v_2$  である。

(積層セラミックコンデンサの作製) セラミックグリーンシートを前述した図1の凹版オフセット印刷機の支持体上に真空引きにより固定した。ついで、凹版の凹部内に、上記調製した導電性ペーストをドクターブレードにより充填し、この凹版上を圧力  $2 \text{ kg/cm}^2$  で圧接しながら転写体を回転させて、凹版凹部内の導電性ペーストを転写体上に転移させた。ついで、この転写体に圧力  $2 \text{ kg/cm}^2$  で圧接しながらセラミックグリーンシートを回転させることにより、転写体上の導電性ペーストをセラミックグリーンシートの片面上に転写させて内部電極用パターンを印刷した。

【0070】このときの凹版から転写体への導電性ペーストの転移速度(凹版と転写体との相対移動速度)、および転写体からセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転移速度(転写体とセラミックグリーンシートとの相対移動速度)はともに、 $100 \text{ mm/s}$  である。次に、上記の工程を繰り返して得られた、内部電極用パターンを有するセラミックグリーンシートを、それぞれ個々に内部電極用パターンの引き出されている側が互い違いになるように20層を積層して積層体を形成した。

【0071】そしてこの得られた積層体を、窒素雰囲気中にて  $800^\circ\text{C}$  で加熱し、バインダーを燃焼させた後、還元雰囲気中にて  $1250^\circ\text{C}$  で2時間焼成し、さらに窒素雰囲気中にて  $900^\circ\text{C}$  にて熱処理を行い、セラミック焼結体を得た。焼成後、得られた焼結体の各端面にインジウム-ガリウムペーストを塗布し、内部電極と電氣的に接続した外部電極を形成し、内部電極がNiからなる積層セラミックコンデンサを作製した。

【0072】この積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅  $1.6 \text{ mm}$ 、長さ  $3.2 \text{ mm}$  であり、内部電極間に介在する誘電体層の厚みは  $5 \mu\text{m}$  であった。誘電体層の総数は20であり、一層当りの対向電極の面積は  $2.1 \text{ mm}^2$  であった。

実施例2～6、比較例1～5

下記表1に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを使用した以外は実施例1と同様にして、内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。

(ペーストの分断) 上記実施例および比較例にて内部電極用パターンを印刷する際の、凹版から転写体への導電性ペーストの転移性を、印刷後の凹版凹部のペーストの残存を顕微鏡により観察し、凹版における導電性ペーストの分断の有無を確認した。

【0073】また、転写体からセラミックグリーンシートへのペーストの転写性を、印刷後の転写体の表面に粘着ローラを転がし、粘着ローラの表面を顕微鏡により観察し、転写体表面におけるペーストの分断の有無を確認した。

(印刷塗膜の表面粗さ) 導電性ペーストを用いてセラミックグリーンシート上に印刷した塗膜(電極層)を、 $60^\circ\text{C}$  で5分間乾燥させた後、その塗膜表面の10点平均粗さ( $R_z$ )をテンコール社製の表面・段差形状測定器P-10を用いて測定した。

(電極層の厚み) 100個の試作積層セラミックコンデンサについて破断面電子顕微鏡を用いて観察し、内部電極層の平均厚みを測定した。

(静電容量、その変動計数(C. V. 値)および加速寿命の測定)  $1 \text{ kHz}$ 、 $1 \text{ V}_{\text{rms}}$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下にて、LCRメータを用いて静電容量を測定した。また静電容量の変動計数(C. V. 値)を算出した。なお、この変動計数(C. V. 値)は、静電容量の標準偏差を誘電体層の厚みで除した値である。さらに、温度  $140^\circ\text{C}$ 、 $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  の条件下にて、加速寿命(分)を測定した。

【0074】これらの評価結果を、使用した導電性ペーストの粘度およびチキソ性ととも、下記表1に示す。

【0075】

【表1】

	粘度 (poise)	チキソ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例1	350	6.5	350	有り	無し	1.06	1.27	0.157	4.5	44
比較例2	540	6.8	330	有り	無し	1.02	1.28	0.168	4.1	42
比較例3	770	7.2	310	有り	無し	1.11	1.31	0.187	4.6	39
実施例1	830	7.5	300	無し	無し	0.46	1.44	0.209	2.6	103
実施例2	1060	8.0	270	無し	無し	0.44	1.56	0.212	2.1	101
実施例3	1210	8.3	250	無し	無し	0.39	1.60	0.215	2.3	106
実施例4	1680	9.2	230	無し	無し	0.43	1.75	0.214	2.4	105
実施例5	2090	11.3	200	無し	無し	0.41	1.82	0.212	2.1	101
実施例6	2270	12.1	180	無し	無し	0.40	1.88	0.213	2.2	105
比較例4	2410	13.5	150	—*	—	—	—	—	—	—
比較例5	2790	14.2	120	—*	—	—	—	—	—	—

\*：転移不良で測定不可

実施例7～12、比較例6～10

バインダー樹脂としてエチルセルローズとポリビニルブチラールとを重量比で（前者：後者＝）1：4で配合したものを使用し、かつ金属粉末としてニッケル粉末をバインダー樹脂100重量部に対して1100重量部添加した以外は実施例1と同様にして下記表2に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを調製した。ついで、下記表2に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを使用した以外は実施例1と同様にして、内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを

作製した。

【0076】実施例7～12および比較例6～10について、上記実施例1と同様にして（ペーストの分断）、（印刷塗膜の表面粗さ）、（電極層の厚み）および（静電容量、その変動計数（C. V. 値）および加速寿命の測定）の項目について評価した。これらの評価結果を、使用した導電性ペーストの粘度およびチキソ性ととともに、下記表2に示す。

【0077】

【表2】

	粘度 (poise)	チキソ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例6	300	6.4	340	有り	無し	1.16	1.11	0.153	4.1	34
比較例7	520	6.4	320	有り	無し	1.06	1.14	0.158	4.5	45
比較例8	700	6.2	300	有り	無し	1.10	1.13	0.177	4.2	39
実施例7	850	5.7	270	無し	無し	0.48	1.21	0.210	2.3	106
実施例8	1140	5.2	240	無し	無し	0.44	1.23	0.212	2.1	109
実施例9	1310	4.8	220	無し	無し	0.36	1.33	0.212	2.2	111
実施例10	1690	4.2	200	無し	無し	0.37	1.45	0.211	2.4	111
実施例11	2100	3.5	170	無し	無し	0.42	1.66	0.209	2.5	107
実施例12	2280	3.3	150	無し	無し	0.48	1.81	0.203	2.4	110
比較例9	2340	3.0	130	—*	—	—	—	—	—	—
比較例10	2590	2.6	110	—*	—	—	—	—	—	—

\*：転移不良で測定不可

比較例11～20

バインダー樹脂としてポリビニルブチラールを使用し、かつ金属粉末としてニッケル粉末をバインダー樹脂100重量部に対して1300重量部添加した以外は実施例1と同様にして下記表3に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを調製した。ついで、下記表3に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを使用した以外は実施例1と同様にして、内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0078】比較例11～20について、上記実施例1と同様にして（ペーストの分断）、（印刷塗膜の表面粗さ）、（電極層の厚み）および（静電容量、その変動計数（C. V. 値）および加速寿命の測定）の項目について評価した。これらの評価結果を、使用した導電性ペーストの粘度およびチキソ性ととともに、下記表3に示す。

【0079】

【表3】

	粘度 (poise)	チキソ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例11	290	1.6	360	有り	無し	0.89	0.89	0.087	5.5	31
比較例12	330	1.8	350	有り	無し	1.02	0.87	0.099	4.9	35
比較例13	450	1.8	330	有り	無し	1.03	0.97	0.147	4.6	49
比較例14	600	1.9	310	有り	無し	1.23	1.14	0.168	3.5	40
比較例15	750	2.1	300	有り	無し	1.46	1.26	0.162	3.9	31
比較例16	990	2.1	280	有り	無し	1.25	1.30	0.155	3.3	46
比較例17	1280	2.3	250	有り	無し	1.12	1.45	0.188	5.2	39
比較例18	1890	2.5	210	有り	無し	1.31	1.56	0.196	5.5	49
比較例19	2110	2.8	190	有り	無し	1.20	1.80	0.201	4.2	45
比較例20	2340	3.1	170	有り	無し	1.21	1.80	0.202	3.9	55

## 比較例 21～30

バインダー樹脂としてアクリル樹脂（ポリメタクリル酸のメチルエステル）を使用し、かつ金属粉末としてニッケル粉末をバインダー樹脂 100 重量部に対して 1100 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして下記表 4 に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを調製した。ついで、下記表 4 に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを使用した以外は実施例 1 と同様にして、内部電極用パターンを形成し、積層セラミック

コンデンサを作製した。

【0080】比較例 21～30 について、上記実施例 1 と同様にして（ペーストの分断）、（印刷塗膜の表面粗さ）、（電極層の厚み）および（静電容量、その変動計数（C. V. 値）および加速寿命の測定）の項目について評価した。これらの評価結果を、使用した導電性ペーストの粘度およびチキソ性ととも、下記表 4 に示す。

【0081】

【表 4】

	粘度 (poise)	チキソ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例21	250	2.2	340	有り	有り	0.79	0.66	0.076	5.1	21
比較例22	310	2.2	330	有り	有り	0.88	0.69	0.074	4.5	22
比較例23	450	2.1	310	有り	無し	1.03	0.77	0.125	3.8	26
比較例24	570	2.3	290	有り	無し	1.23	0.89	0.148	3.5	43
比較例25	770	2.4	280	有り	無し	1.41	0.98	0.146	3.5	38
比較例26	940	2.5	260	有り	無し	1.25	1.23	0.151	4.0	41
比較例27	1160	2.4	230	有り	無し	1.21	1.32	0.188	5.5	55
比較例28	1730	2.6	190	有り	無し	1.31	1.59	0.196	5.1	52
比較例29	2220	2.8	170	有り	無し	1.25	1.77	0.199	4.0	48
比較例30	2400	2.7	150	有り	無し	1.29	1.73	0.200	3.7	58

## 実施例 13～18、比較例 31～35

バインダー樹脂としてエチルセルロースとアクリル樹脂とを重量比で（前者：後者＝）1：3 で配合したものを使用し、かつ金属粉末としてニッケル粉末をバインダー樹脂 100 重量部に対して 900 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして下記表 5 に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを調製した。ついで、下記表 5 に示す粘度およびチキソ性を有する導電性ペーストを使用した以外は実施例 1 と同様にして、内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0082】実施例 13～18 および比較例 31～35 について、上記実施例 1 と同様にして（ペーストの分断）、（印刷塗膜の表面粗さ）、（電極層の厚み）および（静電容量、その変動計数（C. V. 値）および加速寿命の測定）の項目について評価した。これらの評価結果を、使用した導電性ペーストの粘度およびチキソ性ととも、下記表 5 に示す。

【0083】

【表 5】



	粘度 (poise)	チキソ性	溶剤量 (重量部)	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の変 動計数 (%)	加速 寿命 (分)
				凹版	転写体					
比較例31	240	7.1	300	有り	有り	0.98	1.31	0.162	4.4	45
比較例32	450	7.2	280	有り	無し	1.02	1.33	0.164	4.1	42
比較例33	660	8.0	260	有り	無し	0.99	1.35	0.178	3.8	55
実施例13	820	8.5	240	無し	無し	0.45	1.46	0.200	2.6	107
実施例14	1200	9.2	220	無し	無し	0.42	1.45	0.210	2.4	107
実施例15	1310	9.1	210	無し	無し	0.38	1.56	0.208	2.2	107
実施例16	1750	9.4	180	無し	無し	0.40	1.58	0.213	2.4	106
実施例17	2000	9.3	160	無し	無し	0.44	1.63	0.210	2.3	107
実施例18	2250	9.5	130	無し	無し	0.45	1.79	0.210	2.2	111
比較例34	2350	10.1	120	—*	—	—	—	—	—	—
比較例35	2550	10.3	100	—*	—	—	—	—	—	—

\*：転移不良で測定不可

表1～5から明らかなように、実施例では、凹版から転写体へのペーストの転移、および転写体からセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転写において、ペーストの分断が全く発生しなかった。また、塗膜表面粗さ Rz が  $0.5\mu\text{m}$  以下と非常に平滑である。さらに、得られた積層セラミックコンデンサにおいては、静電容量の変動計数が3%以内で容量のバラツキが少なく、しかも加速寿命も長いことから信頼性が高いことがわかる。

【0084】それに対し、使用する導電性ペーストの粘弾性（粘度およびチキソ性）が本発明の構成要件を満足していない、すなわち粘度が800 poise 未満の導電性ペーストを使用した比較例1～3、6～8、11～15、21～25、31～33では、凹版から転写体へ導電性ペーストを転移させる際にペーストの分断が発生し、表面粗さが非常に劣った内部電極用パターンが形成されている。その結果、得られる積層コンデンサは、静電容量の変動計数が3%以上と静電容量のバラツキが認められ、加速寿命が非常に短くなっていることがわかる。

【0085】また、粘度が2300 poise より大きい導電性ペーストを使用した比較例4～5、9～10、20、30、34～35では、導電性ペースト中の溶剤の配合割合が少な過ぎるため、凹版から転写体へ導電性ペーストを転移させる際に転移不良が発生し、内部電極用パターンを印刷することが困難となっている。また、粘度が本発明の範囲を満足するが、チキソ性が3未満である比較例16～19、26～29では、チキソ性が小さいため、せん断力が働かない凹版の凹部内においてもペーストの粘度が高くならないために、導電性ペーストの内部凝集力が小さく、凹版から転写体へ導電性ペースト

トを転移させる際に、ペーストの分断が発生し、塗膜表面粗さ Rz が悪くなっている。

【0086】また比較例の導電性ペーストから得られる積層セラミックコンデンサは、静電容量の変動計数が3%以上と静電容量のバラツキが認められ、加速寿命が非常に短くなっていることがわかる。次に、下記表6に示すバインダー樹脂を用いて調製した導電性ペーストについて、上記実施例1と同様にして（ペーストの分断）、（印刷塗膜の表面粗さ）、（電極層の厚み）および（静電容量、その変動計数（C. V. 値）および加速寿命の測定）の項目について評価した。

#### 実施例19

バインダー樹脂（エチルセルロース：ポリビニルブチラール（重量比）＝1：1）5重量部、ニッケル微粉末75重量部および溶剤（ブチルカルビトールアセテート）20重量部を配合した以外は実施例1と同様にして導電性ペーストを調製し、その導電性ペーストを用いて実施例1と同様にして内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。なお、上記導電性ペーストの粘度は1780ポアズ poise、チキソ性は8.5である。

#### 実施例20～24、比較例36～42

下記表6に示すバインダー樹脂を使用した以外は実施例19と同様にして導電性ペーストを調製し、それらの導電性ペーストを用いて内部電極用パターンを形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0087】これらの評価結果を、バインダー樹脂の配合比、導電性ペーストの粘度およびチキソ性と共に下記表6に示す。

#### 【0088】

#### 【表6】

	バインダー樹脂			粘度 (poise)	伸び性	ペーストの分断の発生		塗膜表面 粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	電極層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電 容量 ( $\mu\text{F}$ )	容量の 変動計 数 (%)	加速 寿命 (分)
	A	B	配合比 (A:B)			凹版	転写体					
比較例36	EC	PVB	3 : 1	2380	14.4	有り	有り	0.98	1.21	0.108	4.4	33
比較例37	EC	PVB	2 : 1	2020	13.4	無し	有り	1.02	1.23	0.111	4.1	31
実施例19	EC	PVB	1 : 1	1780	10.8	無し	無し	0.44	1.45	0.202	2.8	109
実施例20	EC	PVB	1 : 3	1550	6.8	無し	無し	0.43	1.46	0.202	2.6	104
実施例21	EC	PVB	1 : 6	1250	3.9	無し	無し	0.40	1.45	0.205	2.6	105
比較例38	EC	PVB	1 : 7	1070	2.8	有り	無し	0.85	1.24	0.155	4.2	47
比較例39	EC	PVB	1 : 8	980	2.5	有り	無し	0.93	1.15	0.135	4.4	36
比較例40	EC	アクリル	3 : 1	2370	2.2	有り	有り	1.00	1.05	0.105	4.6	25
比較例41	EC	アクリル	2 : 1	2200	2.5	有り	有り	1.05	1.03	0.125	4.1	29
実施例22	EC	アクリル	1 : 1	1950	4.5	無し	無し	0.41	1.44	0.201	2.5	101
実施例23	EC	アクリル	1 : 4	1260	6.7	無し	無し	0.45	1.45	0.202	2.7	105
実施例24	EC	アクリル	1 : 6	900	8.5	無し	無し	0.41	1.44	0.200	2.7	115
比較例42	EC	アクリル	1 : 8	720	10.5	有り	無し	0.95	1.22	0.111	3.8	51

EC : エチルセルロース  
PVB : ポリビニルブチラール

表6から明らかなように、バインダー樹脂としてエチルセルロース（セルロース系樹脂）に対してポリビニルブチラール（ブチラール系樹脂）またはアクリル樹脂（アクリル系樹脂）を重量比で1～6倍量配合した樹脂（実施例19～24）を使用した場合には、ペーストの分断が全く発生せず、塗膜表面が非常に平滑で、かつ得られた積層セラミックコンデンサにおいては、静電容量の変動計数が3%以内で容量のバラツキが少なく、しかも加速寿命が長いことがわかる。

#### 【0089】

【発明の効果】以上詳述したように、積層セラミックコンデンサ用の内部電極用パターンを、所定の粘弾性（粘度およびチキソ性）を有する導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷によって形成することにより、凹版から転写体および転写体からセラミックグリーンシートへの導電性ペーストの転移をペーストの分断を発生することなく実現し、塗膜表面が非常に平滑な薄膜の内部電極用パターンを高い精度でもって形成することができる。

【0090】従って、静電容量のバラツキが少なくなり、小型、大容量化した信頼性が高い、高積層のセラミックコンデンサを作製することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】平板状の凹版を用いたオフセット印刷機を示す

説明図である。

【図2】図1の凹版オフセット印刷機によって導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷する工程を示す説明図である。

【図3】平板状の凹版を用いたオフセット印刷機の他の例を示す説明図である。

【図4】平板状の凹版を用いたオフセット印刷機の他の例を示す説明図である。

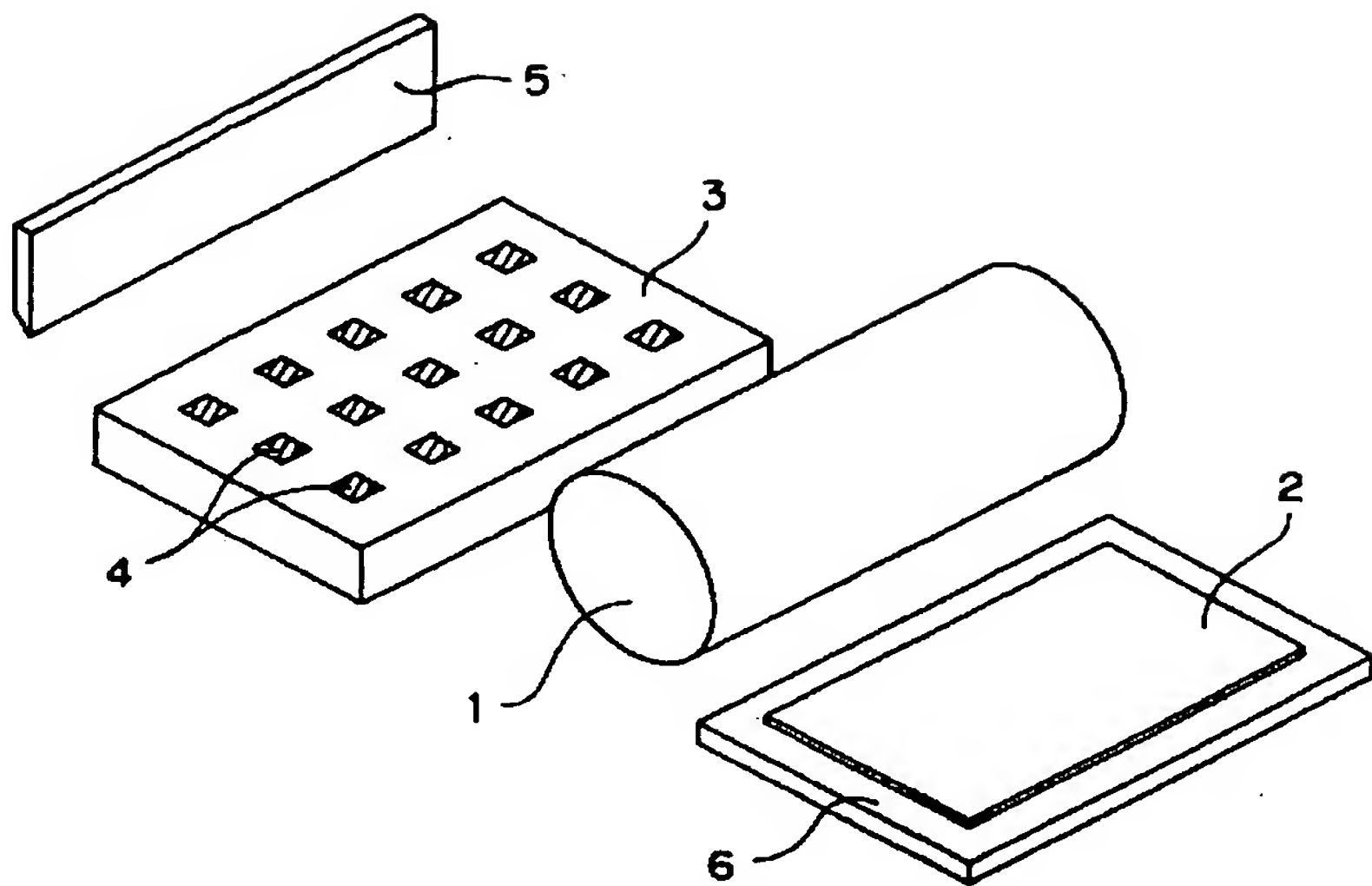
【図5】円筒状の凹版を用いたオフセット印刷機によって導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷する工程を示す説明図である。

【図6】従来の導電性ペーストを用いて凹版オフセット印刷法によって内部電極用パターンを形成した場合の積層セラミックコンデンサの断面図（図6a）、および本発明の製造方法によって内部電極用パターンを形成した場合の積層セラミックコンデンサの断面図（図6b）である。

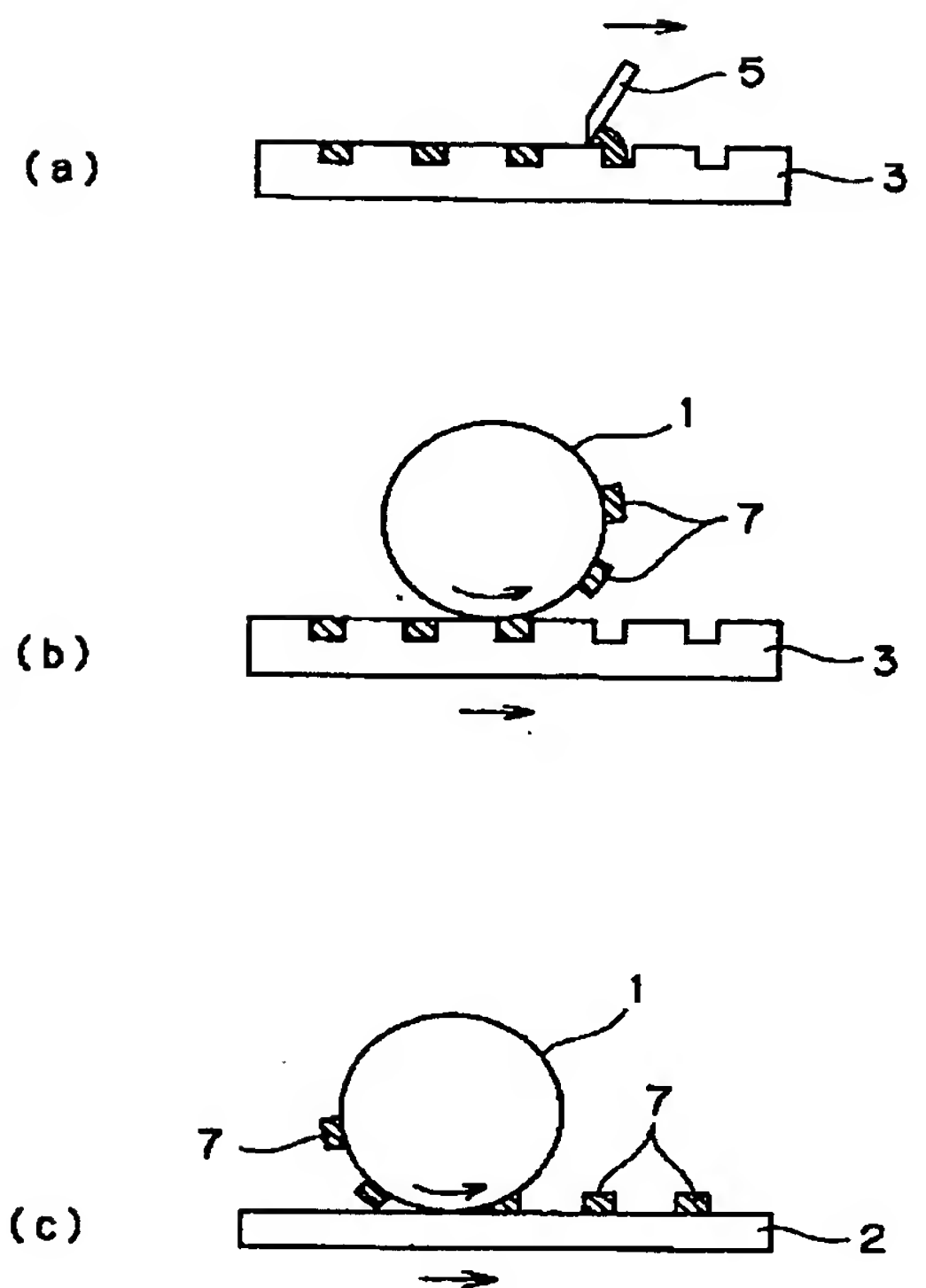
【図7】積層セラミックコンデンサの内部電極用導電性ペーストにおける、ずり速度と粘度との関係を示すグラフである。

【図8】本発明の積層セラミックコンデンサの断面図である。

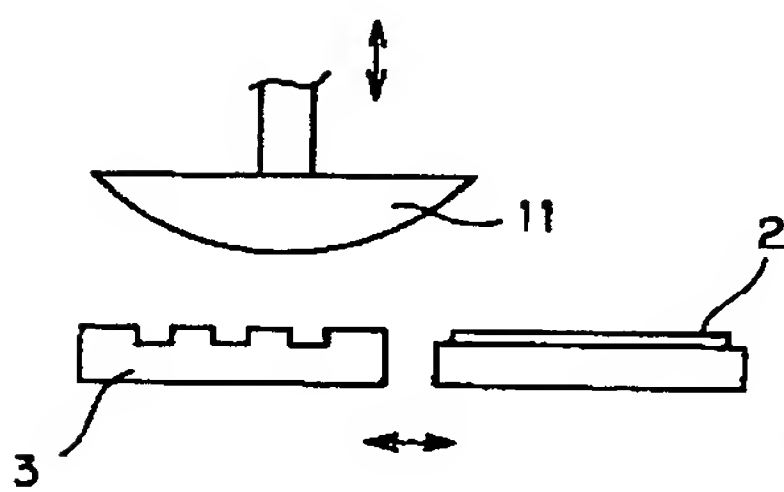
【図1】



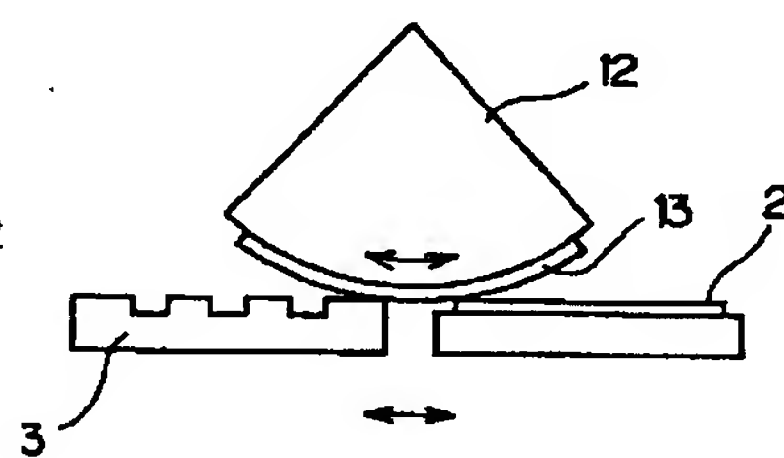
【図2】



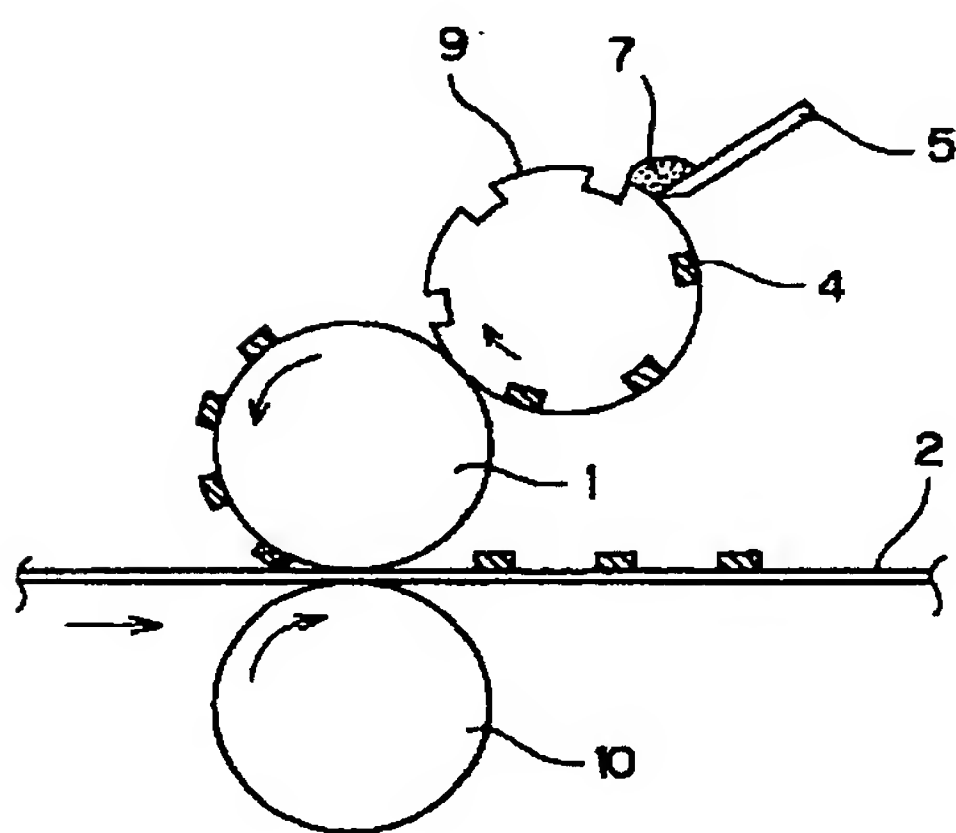
【図3】



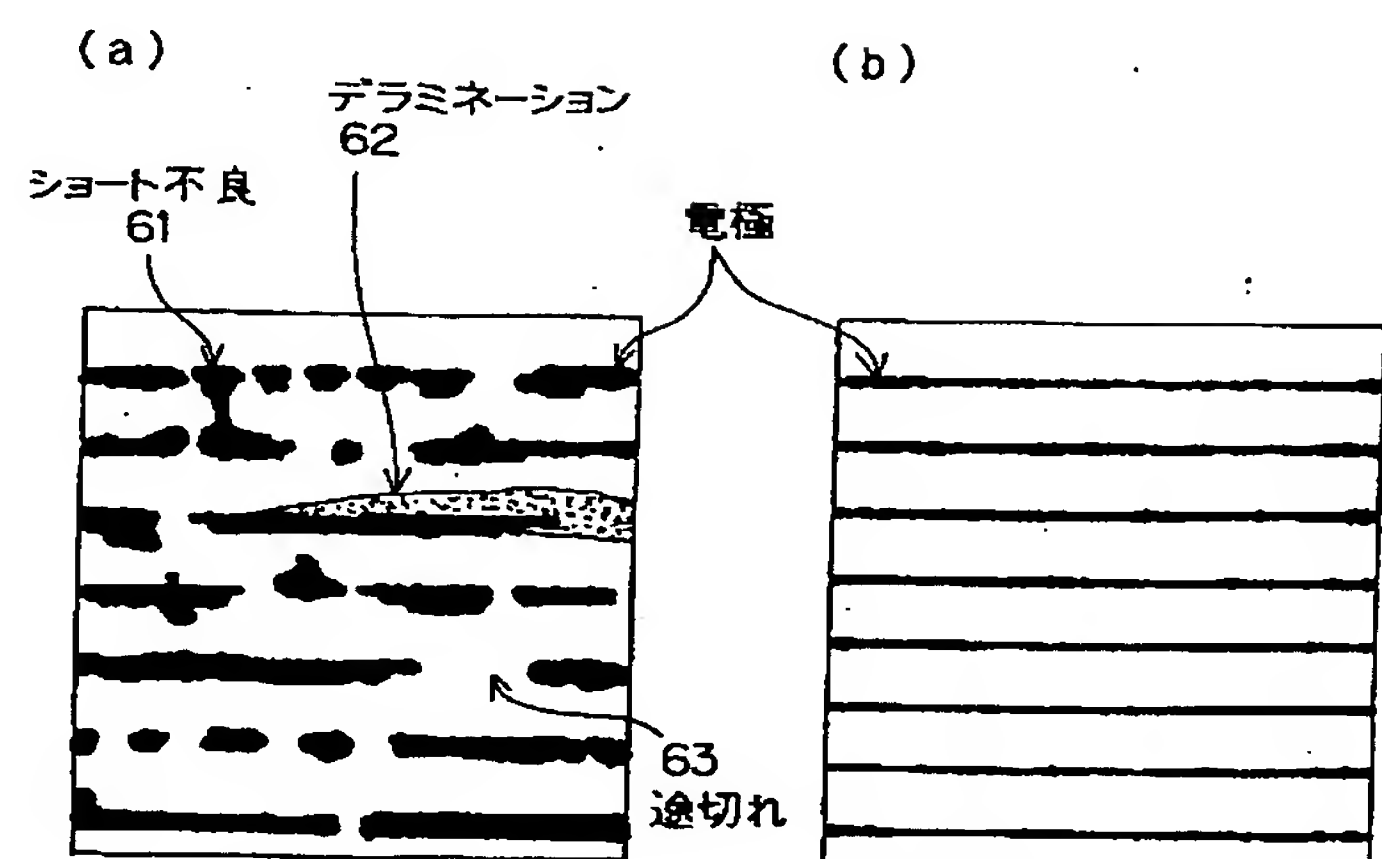
【図4】



【図5】

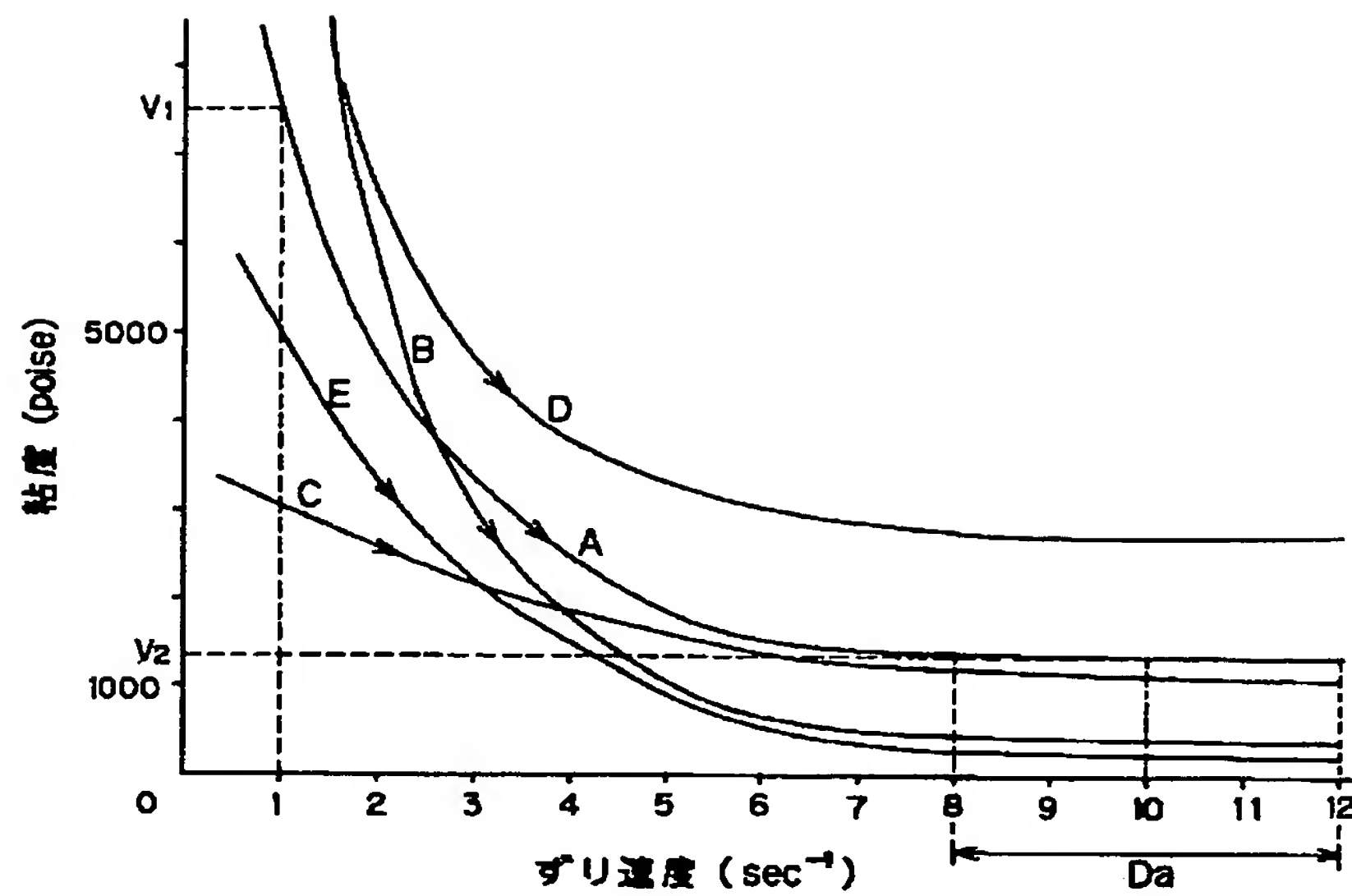


【図6】

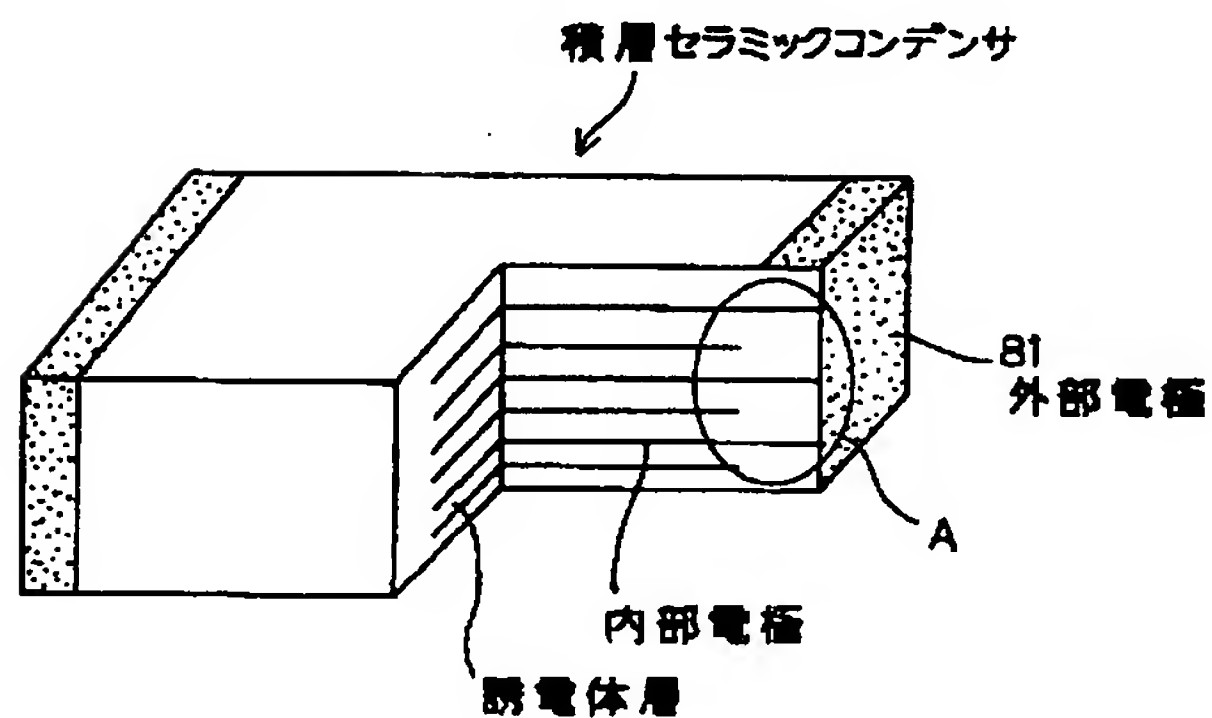




【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 犬塚 誠一  
兵庫県神戸市北区泉台2丁目2-1 4-  
207

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AC10 AF00 AF06  
AH01 AH05 AH09 AJ01  
5E082 AA01 AB03 BC38 BC39 BC40  
EE04 EE23 EE26 EE35 FG06  
FG26 FG54 GG10 GG11 GG28  
JJ03 JJ12 JJ23 LL01 LL02  
LL35 MM11 MM22 MM24 PP10  
5G301 DA10 DA42 DD01